



HAL
open science

Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des surfaces modifiées par traitement laser : application à l'amélioration de la résistance à la corrosion localisée des aciers inoxydables

Wilfried Pacquentin

► **To cite this version:**

Wilfried Pacquentin. Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des surfaces modifiées par traitement laser : application à l'amélioration de la résistance à la corrosion localisée des aciers inoxydables. Autre. Université de Bourgogne, 2011. Français. NNT : 2011DIJOS048 . tel-00676332v3

HAL Id: tel-00676332

<https://theses.hal.science/tel-00676332v3>

Submitted on 10 May 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



energie atomique • énergies alternatives

Thèse de Doctorat

Mention Sciences
Spécialité Chimie-Physique

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES PHYSICO-
CHIMIQUES DES SURFACES MODIFIEES PAR TRAITEMENT LASER.**

**APPLICATION A L'AMELIORATION DE LA RESISTANCE A LA
CORROSION LOCALISEE DES ACIERS INOXYDABLES.**

Soutenu par

Wilfried PACQUENTIN

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Bourgogne

Le 25 novembre 2011 devant la commission d'examen :

Dominique Grevey
Patrice Peyre
Yves Wouters
Damien Féron
Nadège Caron
Roland Otra

Professeur - Université de Bourgogne
Directeur de Recherche CNRS - ENSAM Paris
Professeur - IUT Grenoble
Directeur de recherche CEA
Ingénieur chercheur CEA
Directeur de Recherche CNRS

Président du jury
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Encadrante de thèse
Directeur de thèse

A ma mère pour son soutien sans faille,

à Jenna,

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Madame Nadège Caron responsable du Laboratoire d'Ingénierie des Surfaces et Lasers (CEA) pour avoir assuré l'encadrement de ce travail de thèse. Son soutien, sa disponibilité en dépit d'un emploi du temps chargé, sa bienveillance, ses compétences et sa rigueur scientifique ont été fort appréciables.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Oltra du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot Bourgogne, responsable de l'équipe Electrochimie interfaciale-corrosion, directeur de cette thèse, pour m'avoir prodigué ses précieux conseils.

Je remercie Monsieur Gilles Moutiers, chef du Service d'Etudes Analytiques et de Réactivités des Surfaces (CEA), pour m'avoir accueilli, conseillé et soutenu.

J'exprime mes plus sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué à ce travail de thèse, Cécile Blanc pour son investissement et ses compétences en analyses des surfaces, Alex-Georges Chénière pour ses explications d'une grande clarté concernant la DRX, Daniel Farcage pour ces précieux conseils sur les lasers, Frédéric Miserque pour ses analyses XPS, Marie-Hélène Plouzennec pour son dévouement et son aide en électrochimie, Michel Tabarant pour ses compétences en analyses chimiques, Eric Destrel pour son dévouement et enfin Pierre-Yves Thro pour avoir assuré le début de l'encadrement de cette thèse.

Je désire remercier le Service de la Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement (CEA) avec qui j'ai eu plaisir à collaborer.

J'exprime ma profonde gratitude aux nombreuses personnes que je n'ai pas citées et qui ont su m'accorder une partie de leur temps contribuant ainsi à l'avancement de ces travaux, mais une liste exhaustive serait trop longue.

Mes remerciements vont naturellement vers Monsieur Dominique Grevey, professeur à l'Université de Bourgogne, pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je remercie également Monsieur Patrice Peyre, directeur de recherche à l'ENSAM et Monsieur Yves Wouters professeur à l'Institut Universitaire de Technologie de Grenoble pour avoir jugé ce travail en acceptant d'être rapporteurs de cette thèse. Enfin, je remercie Monsieur Damien Féron, directeur de recherche au CEA, pour l'évaluation de ce travail et pour son aide en corrosion.

SOMMAIRE

Remerciements	v
Liste des figures	vii
Liste des tableaux.....	xiii
Table des symboles	xv
Introduction générale	1
CHAPITRE 1 : Les aciers inoxydables 304L/316L et leur comportement en corrosion localisée	5
1. Introduction.....	6
2. Les aciers inoxydables 304L/316L	7
2.1. Compositions / Filiation	7
2.2. Influence des éléments alpha-gènes et gamma-gènes sur la structure cristallographique	9
3. La passivation des aciers inoxydables	12
3.1. Formation et croissance du film passif.....	12
3.2. Apport des différents éléments d'alliage	15
3.3. Structure du film passif	17
4. La corrosion des aciers inoxydables	19
4.1. Rupture du film passif	20
4.2. La corrosion par piqûration.....	21
4.3. Les autres formes de corrosion localisées.....	26
5. Nature électrochimique de la corrosion par piqûre.....	28
5.1. Nature électrochimique de la corrosion	28
5.2. Nature électrochimique de la corrosion par piqûres	30
6. Traitement des aciers pour augmenter leur résistance à la corrosion	33
7. Sensibilité à la piqûration de métaux passivables oxydés thermiquement.....	35
8. Conclusions.....	37
Chapitre 2 : Le traitement de refusion de surface par laser.....	39
1. Introduction.....	40
2. Interaction Laser-matière.....	40

3. Les effets thermiques	42
4. Les traitements de surface par laser	44
5. Présentation du laser utilisé dans l'étude	49
6. Les différents traitements laser	55
7. Conclusions.....	61

Chapitre 3 : Corrélation entre propriétés de surface et paramètres laser63

1. Introduction.....	64
2. Modifications métallurgiques.....	64
2.1. Modifications morphologiques	64
2.2. Modifications microstructurales	66
3. Modifications chimiques superficielles	85
3.1. Caractérisation des profils chimiques par spectroscopie à décharge lumineuse (SDL)85	
3.2. Caractérisation des profils chimiques par microscopie électronique à transmission.....	101
3.3. Les inclusions de sulfure de manganèse	109
4. Modifications cristallographiques	111
4.1. Etude par diffraction des rayons X	112
4.2. Etude de la cristallographie par diffraction électronique	117
5. Conclusions.....	119

Chapitre 4 : Modification des propriétés électrochimiques121

1. Introduction.....	122
2. Procédure expérimentale.....	123
3. Evaluation de la résistance à la corrosion localisée	124
4. Evolution du potentiel de piqûration avec le taux de recouvrement	132
5. Evolution des potentiels de piqûration avec la puissance	135
6. Cas de l'acier inoxydable 316L	136
7. Conclusions.....	139

Chapitre 5 : Relation entre les modifications de surface générées par le traitement laser et les propriétés électrochimiques141

1. Introduction.....	142
2. Influence des modifications morphologiques sur la résistance à la corrosion	142
3. Influence des défauts intrinsèques à l'oxyde	144
4. Relation entre modifications de la composition chimique, de structure cristallographique et	

comportement en corrosion	145
5. Influence des modifications inclusionnaires	152
6. Conclusions.....	152
Conclusions et perspectives	155
Références	159
Annexe 1 : Caractéristiques thermo-physiques de l'acier inoxydable AISI 304L	166
Annexe 2 : Instrumentations	167
Annexe 3 : Analyse EDX des inhomogénéités surfaciques.....	170
Annexe 4 : Grandeurs caractéristiques obtenues par spectroscopie à décharge luminescente	171
Annexe 5 : Etude de la densité inclusionnaire	173
Annexe 6 : Fiches JCPDS de l'austénite, de la ferrite et de la martensite.....	176

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Filiation de l'acier AISI 304, d'après le diagramme de Sedricks	8
Figure 2 : Diagramme de Pryce et Andrews [J. Barralis, 1983]	10
Figure 3 : Diagramme de Delong [P. J. Cunat, 2000]	11
Figure 4 : Diagramme de Schaeffer [P. Lacombe, 1990].....	11
Figure 5 : Mécanisme de formation du film passif selon Okamoto [G. Okamoto, 1973].....	13
Figure 6 : Illustration du mécanisme bipolaire proposé par Sato	14
Figure 7 : Représentation du modèle de croissance selon le modèle « Point Defect Model » [D. Macdonald, 1999].....	15
Figure 8 : Corrélation entre la valeur de l'indice PREN et la température critique à laquelle apparaît la corrosion localisée de divers aciers inoxydables en milieu chlorure de fer [F. Dabosi, 1994].....	17
Figure 9 : Représentation schématique de la composition d'un film passif formé sur un acier inoxydable austénitique	18
Figure 10 : Image obtenue par microscopie par effet tunnel en topographie du film passif recouvrant un monocristal (100) de Fe-18Cr-13Ni [V. Maurice, 1998]	18
Figure 11 : Principaux processus intervenant dans une piqûre en milieu chloruré aéré	24
Figure 12 : Représentation des différentes étapes conduisant à une piqûre stable	24
Figure 13 : Micrographie MEB d'un fond de piqûre d'un acier inoxydable riche en Mo polarisé dans une solution de NaCl 3,5 % massique jusqu'à une valeur proche du potentiel de piqûration [A. Pardo, 2008].....	25
Figure 14 : Micrographie obtenue par microscopie électronique à balayage d'une inclusion oxyde/sulfure avant (a) et après (b) exposition dans une solution agressive [M.A. Baker, 1993]	26
Figure 15 : Schéma de carbures de chrome aux joints de grain [P.J. Cunat, 2000].....	27
Figure 16 : Courbe de polarisation $i = f(E)$ de l'eau tracée sur une électrode de platine (milieu désaéré)	29
Figure 17 : Evolution d'une corrosion locale ayant pris naissance à cause de la sensibilité d'un précipité par rapport au reste de la matrice [R. Oltra, 2009]	30
Figure 18 : Représentation schématique de la courbe de polarisation obtenue sur un système devenant hétérogène en cours d'expérience. Les points rouges représentent les sites de piqûre qui sont considérés comme un métal non passivable.....	31
Figure 19 : Relation entre le nombre de sites d'amorçage (piqûres) en milieu tampon borate (pH = 8,4) en présence de 0,1 M NaCl et l'épaisseur du film de magnétite formé par oxydation ménagée du fer à basse température [J. Jurek, 1976].....	35
Figure 20 : Effet d'un traitement thermique à 150°C sur un acier inoxydable de type 304 sur la	

sensibilité à la piqûration dans des solutions éthanoliques glycéринées de $AlCl_3 + FeCl + LiCl$ [G. Bianchi, 1972]	36
Figure 21 : Relation entre paramètres laser et les différents types de traitements [J.C. Andre, 1992]	44
Figure 22 : Schéma du traitement refusion de surface par laser [P. Laurens, 1996].....	45
Figure 23 : Evolution de la teneur en ferrite dans la zone fondue [O.V. Akgun, 1995].....	46
Figure 24 : Micrographie MEB d'une structure dendritique cellulaire après traitement avec un laser CO_2 [A. Conde, 2001]	46
Figure 25 : Schéma du changement de microstructure après traitement laser CO_2 à vitesse rapide (a) et vitesse lente (b) [O. Akgun, 1995]	47
Figure 26 : Présentation du montage expérimental	49
Figure 27 : Représentation de l'expérience permettant de déterminer le plan focal.....	50
Figure 28 : Schéma du montage utilisé pour caractériser le faisceau à l'aide d'une caméra infrarouge et représentation de la densité de photons correspondant à une mesure.....	51
Figure 29 : Evolution de l'intensité lumineuse au plan focal pour la puissance $P = 18,5W$	51
Figure 30 : Evolution de la mesure du rayon avec la distance au plan focal pour différentes puissances. Détermination du M^2	52
Figure 31 : Relation entre intensité et température pour un impact à distribution gaussienne en énergie	53
Figure 32 : Profils temporels des impulsions et largeurs à mi-hauteur pour différentes puissances	53
Figure 33 : Dispositif expérimental utilisé pour les mesures d'absorption	54
Figure 34 : Schéma de différents pourcentages de recouvrement	56
Figure 35 : Observation par microscopie optique d'impacts laser sur l'acier 304L réalisés au plan focal et à une puissance égale à 18,5 W	56
Figure 36 : Schématisation des paramètres influençant les recouvrements horizontal et vertical	57
Figure 37 : Impacts laser à différentes puissances observés à la loupe binoculaire	57
Figure 38 : Schéma de l'action du faisceau laser sur le matériau [J.M. Jouvard, 2007].....	58
Figure 39 : Observations à la loupe binoculaire des surfaces de la série A ($P = 18,5 W$).....	59
Figure 40 : Observations à la loupe binoculaire des surfaces de la série B ($P = 14 W$).....	60
Figure 41 : Observations à la loupe binoculaire des surfaces de la série C ($P = 9,5 W$).....	60
Figure 42 : Observations à la loupe binoculaire des surfaces de la série D ($P = 7 W$).....	60
Figure 43 : Effet du recouvrement et de la puissance sur la rugosité de surface [E. Yasa, 2010]	65
Figure 44 : Profil de rugosité en 3D pour la série A ($P = 18,5 W$) et valeur de la rugosité pour chaque échantillon.....	65

Figure 45 : Profil de rugosité en 3D pour la série C (P = 9,5 W) et valeur de la rugosité pour chaque échantillon.....	66
Figure 46 : Micrographies MEB surfaciques du 304L Brut.....	67
Figure 47 : Micrographies MEB surfaciques des traitements laser A10, B10, C10 et D10 (mode électrons rétrodiffusés)	68
Figure 48 : Représentation des différentes zones analysées par EDX réalisées sur l'échantillon B10	69
Figure 49 : Micrographies MEB surfaciques des traitements laser A50, B50, C50 et D50	70
Figure 50 : Micrographies MEB surfaciques des traitements laser A90, B90, C90 et D90	71
Figure 51 : Coupes transversales de l'acier inoxydable 304L Brut.....	72
Figure 52 : Dépendance de la morphologie de microstructure avec la vitesse de solidification et le gradient thermique [M. das Neves, 2010]	73
Figure 53 : Diagramme corrélant la morphologie du front de solidification et le gradient thermique pour deux vitesses de balayage laser continu sur Al-2Fe [%pds] [W. Kurz, 1991].....	73
Figure 54 : Micrographies MEB transversales d'échantillons traités laser avec un taux de recouvrement de 50 % (SE = électrons secondaires, BSE = électrons rétrodiffusés).....	75
Figure 55 : Observation d'un échantillon d'acier 316L traité avec un laser impulsionnel [E. Chikarakara, 2011]	76
Figure 56 : Microscopie électronique à transmission (champ clair) de l'échantillon 304L brut préparé par abrasion ionique	77
Figure 57 : Microscopie électronique à transmission (champ clair) de l'échantillon 304L brut préparé par amincissement ionique classique.....	78
Figure 58 : Microscopie électronique à transmission (champ clair) de l'échantillon B10 préparé par abrasion ionique	79
Figure 59 : Microscopie électronique à transmission (champ clair) de l'échantillon B10 préparé par amincissement ionique classique	79
Figure 60 : Analyse chimique EDX d'un précipité présent dans la zone fondue de l'échantillon B10 ..	80
Figure 61 : Microscopie électronique à haute résolution au niveau d'un joint de grain de l'échantillon B10	81
Figure 62 : Microscopie électronique à haute résolution au niveau de l'interface alliage/oxyde de l'échantillon B10	81
Figure 63 : Observation en mode TEM de la zone fondue de l'échantillon B50	82
Figure 64 : Observation de la couche d'oxyde en mode TEM de l'échantillon B50.....	82
Figure 65 : Microscopie électronique à haute résolution au niveau de l'interface alliage/oxyde de l'échantillon B50	83
Figure 66 : Relation d'épitaxie oxyde/zone fondue pour l'échantillon B50.....	84

Figure 67 : Schéma de la source à décharge lumineuse	86
Figure 68 : Superposition des cinq profils du chrome obtenus pour l'échantillon B30	87
Figure 69 : Schéma explicatif de l'épaisseur d'enrichissement maximal en chrome et de l'épaisseur de la couche d'oxyde (Echantillon B30)	87
Figure 70 : Profil de composition de l'acier inoxydable 304L Brut	89
Figure 71 : Différents profils de l'élément chrome en fonction de la profondeur pour l'échantillon brut	90
Figure 72 : Profil de composition de l'échantillon B40	91
Figure 73 : Variation de la teneur maximale en chrome avec le taux de recouvrement pour la série A (P = 18,5 W)	92
Figure 74 : Variation de la teneur maximale en chrome avec le taux de recouvrement pour la série B (P = 14 W)	93
Figure 75 : Variation de la teneur maximale en chrome avec le taux de recouvrement pour la série C (P = 9,5 W)	93
Figure 76 : Variation de la teneur maximale en chrome avec le taux de recouvrement pour la série D (P = 7 W)	93
Figure 77 : Superpositions des différentes régressions linéaires traduisant l'évolution de la teneur en chrome en fonction du recouvrement pour chaque série	94
Figure 78 : Evolution des teneurs en chrome, des profondeurs d'enrichissement en chrome et des épaisseurs de couche d'oxyde en fonction du taux de recouvrement	95
Figure 79 : Représentation de la durée de traitement laser en fonction du taux recouvrement	96
Figure 80 : Superposition des profondeurs d'enrichissement en chrome pour les différentes séries .	96
Figure 81 : Variation du rapport Cr/Fe avec le taux de recouvrement pour les séries A, B, C et D	98
Figure 82 : Teneur en manganèse en fonction de la profondeur pour les différentes séries	100
Figure 83 : Analyse MET-EDX de l'extrême-surface de l'échantillon Brut préparé par abrasion ionique	102
Figure 84 : Analyse EDX de l'extrême-surface de l'échantillon B10 sur une zone où l'épaisseur de l'oxyde est importante (épaisseur = 45 nm)	103
Figure 85 : Analyses EDX de l'extrême-surface de l'échantillon B10 sur une zone où l'épaisseur de l'oxyde est faible (épaisseur = 20 nm)	103
Figure 86 : Analyses EDX de l'extrême-surface de l'échantillon B10 sur une zone présentant des cristallites externes	104
Figure 87 : Analyse EDX de trois zones caractéristiques de l'échantillon B10 préparé par abrasion ionique	105
Figure 88 : Analyses EDX de l'extrême-surface de l'échantillon B50. Zone 1	106
Figure 89 : Analyses EDX de l'extrême-surface de l'échantillon B50. Zone 2	106

Figure 90 : Analyses EDX de l'extrême-surface de l'échantillon B50. Zone 3.....	107
Figure 91 : Analyse EDX de trois zones caractéristiques de l'échantillon B50 préparé par abrasion ionique	108
Figure 92 : (a) image MEB (électrons rétrodiffusés) d'une zone avant traitement laser, et (b) l'analyse d'image correspondante	110
Figure 93 : (a) image MEB d'une zone après traitement laser, et (b) l'analyse d'image correspondante	110
Figure 94 : Diagramme de phases pseudo binaire pour l'acier inoxydable 304L [O. Akgun, 1995] ...	111
Figure 95 : Diffractogrammes de l'échantillon 304L Brut obtenus par DRX en mode normal (90°) (a) et en mode rasant (b) (γ = austénite, δ = ferrite)	113
Figure 96 : Diffractogrammes des échantillons des séries A et B.....	114
Figure 97 : Diffractogrammes des échantillons des séries C et D	115
Figure 98 : Variation de la teneur en ferrite avec le recouvrement pour les séries A, B, C et D	115
Figure 99 : Analyse de la structure de l'échantillon 304L brut par diffraction électronique.....	117
Figure 100 : Analyse de la structure de l'échantillon B10 par diffraction électronique.....	118
Figure 101 : Analyse de la structure de l'échantillon B50 par diffraction électronique.....	118
Figure 102 : Montage expérimental utilisé pour la détermination du potentiel de piqûration.....	123
Figure 103 : Exemple de courbes expérimentales intensité/potentiel.....	124
Figure 104 : Exemple de courbe intensité potentiel d'un échantillon traité avec recouvrement égal à 90 %.....	126
Figure 105 : Photographies de piqûres sur l'échantillon A40.....	128
Figure 106 : Photographies d'une crevasse sur l'échantillon A40	128
Figure 107 : Observations d'une crevasse au microscope optique sur l'échantillon A40.....	129
Figure 108 : Observations de piqûres au microscope optique sur l'échantillon A40	129
Figure 109 : Image de piqûres obtenues par microscopie électronique à balayage sur l'échantillon A30 après polarisation cyclique	130
Figure 110 : Variation du potentiel de piqûration en fonction du taux de recouvrement pour la série A (P = 18,5 W)	132
Figure 111 : Variation du potentiel de piqûration en fonction du taux de recouvrement pour la série B (P = 14 W)	133
Figure 112 : Variation du potentiel de piqûration en fonction du taux de recouvrement pour la série C (P = 9,5 W)	133
Figure 113 : Variation du potentiel de piqûration en fonction du taux de recouvrement pour la série D (P = 7 W)	134

Figure 114 : Variation du potentiel de piqûration en fonction de la puissance pour les différents taux de recouvrement.....	135
Figure 115 : Evolution des potentiels de piqûration en fonction de la puissance pour chaque taux de recouvrement (les droites représentées sont obtenues par régression linéaire à partir des courbes Fig.114).....	136
Figure 116 : Exemple de courbes expérimentales intensité/potentiel pour l'acier inoxydable 316L...	137
Figure 117 : Profil de composition de l'acier inoxydable 316L avant traitement laser	138
Figure 118 : Profil de composition de l'acier inoxydable 316L après traitement laser	138
Figure 119 : Superposition des courbes de tendance des valeurs de potentiels en fonction du recouvrement pour les différentes séries de traitement	139
Figure 120 : Variation des potentiels de piqûration et des rugosités de surface pour les échantillons de la série A et C	143
Figure 121 : Evolution de la teneur en chrome en fonction de la profondeur correspondant à l'échantillon C90	144
Figure 122 : Observations au microscope optique des surfaces des échantillons C70 et C90 avant et après polarisation	145
Figure 123 : Variations du potentiel de piqûration, de la teneur en chrome, de l'épaisseur d'enrichissement maximal en chrome et de la teneur en ferrite, en fonction du recouvrement pour la série A.....	146
Figure 124 : Aspect de la surface de l'échantillon A10 observé par microscopie électronique à balayage	147
Figure 125 : Analyse par MEB de la surface de l'échantillon A70 (électrons secondaires).....	148
Figure 126 : Variations du potentiel de piqûration, de la teneur en chrome, de l'épaisseur d'enrichissement maximal en chrome et de la teneur en ferrite, en fonction du recouvrement pour la série B.....	149
Figure 127 : Variations du potentiel de piqûration, de la teneur en chrome, de l'épaisseur d'enrichissement maximal en chrome et de la teneur en ferrite, en fonction du recouvrement pour la série C (P = 9,5 W)	150
Figure 128 : Variations du potentiel de piqûration, de la teneur en chrome, de l'épaisseur d'enrichissement maximal en chrome et de la teneur en ferrite, en fonction du recouvrement pour la série D (P = 7 W)	151
Figure 129 : Aspect de la surface de l'échantillon D10 (P = 7 W, recouvrement = 10 %) (analyse par MEB).....	151
Figure 130 : Echantillon d'images avant traitement laser, choisies parmi le panel des 15 images, ainsi que leurs analyses d'images correspondantes.	174
Figure 131 : Echantillon d'images après traitement laser, choisies parmi le panel des 15 images ainsi que leurs analyses d'images correspondantes.	175

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Compositions en pourcentage massique des aciers AISI 304L et AISI 316L (incertitude 3 % relatif).....	8
Tableau 2 : Impacts laser réalisés avec une puissance $P = 18,5$ W à différentes distances de la tête galvanométrique et observés au microscope optique.....	50
Tableau 3 : Valeur de l'absorption de l'acier 304L en fonction du nombre de passages du laser.....	55
Tableau 4 : Tableau récapitulatif des différents traitements effectués.....	59
Tableau 5 : Résultats des analyses de composition chimique par EDX réalisées sur l'échantillon B10.....	69
Tableau 6 : Exemple de traitement des données pour l'élément chrome (Echantillon B30).....	88
Tableau 7 : Durée du traitement laser d'un échantillon de 100 cm^2 en fonction du taux de recouvrement.....	96
Tableau 8 : Teneur en ferrite (δ), en martensite (M) et épaisseur (z) de l'enrichissement en chrome correspondant pour les différents traitements laser.....	116
Tableau 9 : Valeurs des potentiels de piqûration, de la moyenne, et de l'écart type pour la série A ($P = 18,5$ W).....	125
Tableau 10 : Valeurs des potentiels de piqûration, de la moyenne, et de l'écart type pour la série B ($P = 14$ W).....	125
Tableau 11 : Valeurs des potentiels de piqûration, de la moyenne, et de l'écart type pour la série C ($P = 9,5$ W).....	125
Tableau 12 : Valeurs des potentiels de piqûration, de la moyenne, et de l'écart type pour la série D ($P = 7$ W).....	126
Tableau 13 : Exemples d'améliorations obtenues par d'autres équipes sur des aciers 304 et 304L après traitement de refusion de surface par laser.....	127
Tableau 14 : Type de corrosion observée pour les différents potentiels relevés.....	131
Tableau 15 : Valeurs des potentiels de piqûration de l'acier inoxydable 316L avant et après traitement laser.....	137
Tableau 16 : Caractérisation de la teneur en chrome par spectroscopie à décharge lumineuse pour la série A (Puissance = $18,5$ W).....	171
Tableau 17 : Caractérisation de la teneur en chrome par spectroscopie à décharge lumineuse pour la série B (Puissance = 14 W).....	171
Tableau 18 : Caractérisation de la teneur en chrome par spectroscopie à décharge lumineuse pour la série C (Puissance = $9,5$ W).....	172
Tableau 19 : Caractérisation de la teneur en chrome par spectroscopie à décharge lumineuse pour	

la série D (Puissance = 7 W)..... 172

TABLE DES SYMBOLES

e^- : électron

c : célérité de la lumière dans le vide (m/s)

ω : pulsation de l'onde (Hz)

λ : longueur d'onde (m)

t : temps (s)

R : réflectivité

A : absorptivité

E : champ électrique (C)

I : intensité (W/m^2)

f : fréquence (Hz)

P : puissance (W)

τ : durée d'impulsion (s)

M^2 : facteur M^2

L_{th} : longueur de diffusion thermique (m)

L_a : longueur d'absorption photonique (m)

T_s : température à la surface (K)

Θ : vitesse de refroidissement (K/s)

V_b : vitesse de balayage (m/s)

d : diamètre de la couronne (m)

D_l : distance entre deux lignes de traitement (m)

$T(x, y, z, t)$: température du milieu au point de coordonnées (x, y, z) et au temps t (K)

$Q(x, y, z, t)$: source de chaleur interne

$\kappa(T)$: conductivité thermique ($J.m^{-1}.s^{-1}.K^{-1}$)

$C_p(T)$: chaleur spécifique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)

$\rho(T)$: densité ($kg.m^{-3}$)

β : coefficient d'extinction du matériau

I_0 : intensité de l'onde incidente (W/m^2)

I_r : intensité de l'onde réfléchie (W/m^2)

I_a : intensité de l'onde absorbée (W/m^2)

I_t : intensité de l'onde transmise (W/m^2)

E_{piq} : potentiel de piqûration (V)

ξ : surtension (V)

INTRODUCTION GENERALE

La durabilité des structures doit être prise en compte dès les premières étapes de leur conception. Cette approche doit intégrer à la fois le matériau et les sollicitations environnementales. Ceci se justifie d'une part par le coût de la lutte contre la corrosion qui, bien que restant difficile à chiffrer, est important, que ce soit celui de dégâts induits ou celui des moyens de lutte contre la corrosion. Par exemple pour les pays industrialisés, des enquêtes récentes estiment ces coûts entre 1 et 5 % du PNB¹. D'autre part, d'un point de vue sociétal la stratégie de prévision des risques de corrosion (la lutte contre la corrosion, le choix des matériaux, le contrôle des installations,...) reste directement liée à la sécurité des installations et à l'impact environnemental.

Pour lutter contre la corrosion, différentes voies sont possibles selon le type d'équipements, selon le type d'utilisation... On peut envisager des traitements de surface comme sur les aciers pour l'automobile ou bien dans des applications qui nécessitent une protection des équipements qui sont au contact de milieux particulièrement agressifs, c'est le choix de l'alliage qui va être privilégié. Dans les industries technologiques comme le nucléaire, le naval, l'aérospatial, l'agroalimentaire, la chimie, on s'oriente le plus souvent vers des nuances d'alliages très alliés comme les alliages base nickel ou les aciers inoxydables. Pour d'autres domaines qui imposent des contraintes spécifiques (comme celui des transports) ce sont les alliages légers (alliages d'aluminium ou de titane) qui sont préférentiellement retenus compte tenu des contraintes d'allègement des structures.

Dans les réacteurs nucléaires, il faut tenir compte des risques de corrosion localisée qui peuvent affecter la résistance des aciers inoxydables utilisés par exemple pour la fabrication des condenseurs du circuit secondaire [F. Nordmann, 2000]. Pour les réacteurs de quatrième génération, il est envisagé d'utiliser des aciers inoxydables austénitiques pour la construction de la cuve du réacteur, des structures internes et des circuits intermédiaires [Anzieu, 2007].

L'adaptation aux conditions d'utilisation extrêmes et l'augmentation de la tenue dans le temps des matériaux afin d'allonger la durée de vie des installations, nécessitent l'emploi de matériaux plus résistants, qui, généralement, atténuent, voire évitent l'endommagement causé par la corrosion. Cependant, de tels matériaux ont un coût souvent très élevé, et si le changement de nuance n'est pas envisagé, l'augmentation de la durée de vie des matériaux en améliorant les propriétés de surfaces des aciers même les plus alliés est une solution intéressante.

Les traitements et revêtements de surface offrent donc une autre voie pour combattre la corrosion. La fonction de ces modifications de surface est d'améliorer la tenue du matériau vis-à-vis des sollicitations externes, tout en préservant ses propriétés volumiques.

En effet, comme la nature même des processus d'amorçage en particulier ceux de la corrosion localisée relève des propriétés de surface du matériau, un traitement de modification de surface peut contribuer efficacement à la diminution des risques d'amorçage de la corrosion localisée [O. V. Akgün, 1995].

¹ Etude NACE

On distingue ainsi différents procédés visant à modifier les propriétés de surface : les traitements mécaniques de surface (grenailage, sablage, etc), les dépôts physique ou chimique en phase vapeur (PVD et CVD), les dépôts électrolytiques, les revêtements ou rechargements, les alliages de surface...

Néanmoins tous ces procédés présentent des difficultés ou des risques, comme la nécessité de production du vide, le contrôle d'une atmosphère gazeuse, l'apport de matière, l'introduction de contraintes résiduelles et de pollutions. De plus, les différentes techniques de dépôt et de revêtement ont le désavantage de créer une interface entre la surface et le substrat qui constitue une zone à risques en conditions opérationnelles.

Le traitement de surface par laser sans apport de matière est une alternative et offre de nombreuses possibilités. Ce procédé consiste à irradier la surface du matériau par un faisceau laser de haute densité d'énergie, entraînant sa fusion superficielle quasi immédiate, suivie d'une solidification ultra-rapide. Différents effets indirects peuvent être induits, en particulier pour les aciers inoxydables :

- la réduction des sites potentiels d'amorçage de la corrosion localisée qui sont typiquement des défauts microstructuraux comme les inclusions non métalliques.
- la modification de la composition chimique de surface visant à enrichir en éléments d'alliages comme le chrome, l'extrême-surface.

Le traitement de surface par laser présente plusieurs avantages [J. Dutta Majumdar, 2003] :

- Le procédé est économique car il ne modifie que les propriétés de surface, où la corrosion intervient, en conservant les propriétés du cœur du matériau.
- Ce traitement, sans contact, ne pollue pas le matériau.
- Cette technique est sans apport de matière.

Le principal effet du traitement est un apport d'énergie qui se dissipe sous forme de chaleur et entraîne la fusion (refusion) plus ou moins superficielle selon le type de laser utilisé. Par exemple, les traitements avec des lasers continus haute puissance est assez répandue pour homogénéiser la composition de surface ou réaliser des alliages de surface par apport de matière extérieure (rechargement). Le dépôt d'énergie dépend de la durée de l'impulsion laser et donc dans le cas des lasers impulsions, il a pu être démontré que la refusion de surface peut être limitée à l'extrême-surface.

L'objectif de l'étude décrite dans ce mémoire est de définir, pour des traitements avec des lasers de faible durée d'impulsion (dizaine de nanosecondes) dans le cas d'un acier inoxydable austénitique (norme AISI 304L ou norme UNS : c'est-à-dire contenant 18%Cr) les domaines d'efficacité d'un traitement de haute énergie vis-à-vis de sa résistance à la corrosion localisée. Le travail a consisté à bien définir les différents phénomènes nécessaires à caractériser, voire à quantifier, pour progresser dans l'analyse des mécanismes, l'objectif ultime étant de qualifier industriellement le procédé.

Le premier chapitre présente les motivations du choix du système étudié (l'acier inoxydable de norme AISI 304L). Ce premier chapitre rappelle brièvement les différents concepts fondamentaux qui permettent de comprendre pourquoi un acier inoxydable est particulièrement résistant, en cours d'utilisation, à un environnement corrosif. Le cœur du travail a consisté à réaliser des traitements de refusion de surface, en faisant varier différents paramètres du laser, ce qui fait l'objet d'une description au second chapitre. Dans ce même chapitre, des précisions sur la technique de refusion de surface et sur le type de laser utilisé sont également apportées. Afin de comprendre la relation entre les paramètres laser appliqués et les processus physico-chimiques engendrés à la surface du matériau, des caractérisations structurales, cristallographiques et

chimiques ont été réalisées et les résultats sont présentés dans le troisième chapitre. Le quatrième chapitre s'attache à évaluer la résistance des aciers traités au laser à l'aide de tests électrochimiques normalisés. Enfin, le dernier chapitre discute de la corrélation qui existe entre modifications de surface et propriétés en corrosion.

Les objectifs de ce travail sont de comprendre les mécanismes à l'origine des changements induits par le traitement laser afin d'en assurer la reproductibilité et d'optimiser la résistance à la corrosion des aciers inoxydables (de l'acier norme AISI 304L).

CHAPITRE 1 : LES ACIERS INOXYDABLES 304L/316L ET LEUR COMPORTEMENT EN CORROSION LOCALISEE

1. INTRODUCTION

Les aciers sont des matériaux très utilisés dans des domaines variés tels le nucléaire ou le naval pour ne citer qu'eux. Leur durée de vie risque dans ces cas d'être réduite, étant données leurs conditions d'utilisation, telles que la température, la pression, la chimie du milieu. Une augmentation de leur durée de vie implique le renforcement de leur résistance à la corrosion.

Les aciers inoxydables, malgré leur nom, peuvent dans certaines conditions, être le siège de différentes formes de corrosion. Pour remédier à ce problème, un certain nombre d'éléments chimiques peuvent être ajoutés en quantité modulable pour adapter l'acier aux conditions physico-chimiques qui caractérisent son utilisation. Ainsi, sont souvent ajoutés des éléments comme le molybdène, le nickel, et le chrome, car paradoxalement, c'est le chrome, métal qui s'oxyde très facilement, qui confère à l'acier inoxydable sa résistance à l'oxydation en formant spontanément un film passif à la surface du matériau. C'est ce film, composé principalement d'oxydes et d'hydroxydes qui protégera l'acier de la corrosion.

Sous certaines conditions et dans des milieux agressifs, le film passif peut se rompre localement sans arriver à se reconstituer, ainsi le matériau devient vulnérable, et peut s'oxyder de façon irréversible et se dégrader jusqu'à sa complète dissolution.

La rupture du film s'opère souvent à cause de défauts présents à la surface de l'acier inoxydable, la corrosion étant alors qualifiée de localisée.

Si le changement de nuance n'est pas envisagé, l'augmentation de la résistance à la corrosion des aciers inoxydables est possible en améliorant leurs propriétés de surface.

L'acier inoxydable 304L, est très largement utilisé, on le retrouve aussi bien dans vie quotidienne, la coutellerie par exemple, que dans les réacteurs nucléaires. C'est un acier inoxydable à relativement bas coût, il est donc intéressant d'essayer d'améliorer ses propriétés de surface, afin de lui conférer une résistance à la corrosion du même ordre que des aciers plus haut de gamme.

Après avoir décrit le matériau sur lequel nous avons travaillé, tant en terme de composition que de structure, nous nous consacrerons à la compréhension du phénomène de corrosion localisée auquel est sensible ce matériau. A travers la description du film passif, des mécanismes qui gouvernent sa construction et sa rupture, nous tenterons de comprendre pourquoi l'acier inoxydable 304L est sensible vis-à-vis de la corrosion par piqûration et comment améliorer sa résistance. Le rôle du molybdène, présent en faible quantité dans l'acier inoxydable 304L, sera étudié à travers l'analyse du comportement d'une nuance proche, l'acier inoxydable 316L dont la teneur en molybdène est supérieure.

2. LES ACIERS INOXYDABLES 304L/316L

Un acier, pour être qualifié d'inoxydable, doit contenir un minimum de 12-13 % en masse de chrome. Du nickel peut aussi être ajouté pour renforcer sa résistance aux milieux corrosifs. Ces aciers doivent leur caractère inoxydable à la présence d'une couche d'oxyde constituée de composés métalliques stables et saturés du point de vue du degré d'oxydation et donc non « oxydables » par le milieu même très oxydant.

Près de 3 000 nuances d'aciers inoxydables sont aujourd'hui répertoriées. L'intérêt croissant pour ce type de matériaux se traduit par la création de nuances conçues pour des applications spécifiques ou par le développement de nouvelles techniques de traitements des aciers inoxydables en vue de modifier leurs propriétés [K. H. Lo, 2009].

2.1. COMPOSITIONS / FILIATION

Les aciers inoxydables AISI 304L et AISI 316L² sont des dérivés de la nuance de base AISI 304 (AISI= American Iron and Steel Institute). La place qu'occupent les aciers inoxydables 304L et 316L dans la filiation du 304 est donnée Figure 1.

Suivant les différentes normes, on peut trouver les aciers inoxydables AISI 304L sous les appellations EURONORM = 1.4307 (ex AFNOR= Z2CN1810) et AISI 316L sous les appellations EURONORM = 1.4404 (ex AFNOR= X2CrNiMo18-10). La composition des aciers que nous avons utilisés dans l'étude, déterminée par analyse ICP AES est donnée dans le Tableau 1.

² Les aciers inoxydables AISI 304L et AISI 316L seront appelés 304L et 316L dans la suite de cette étude.

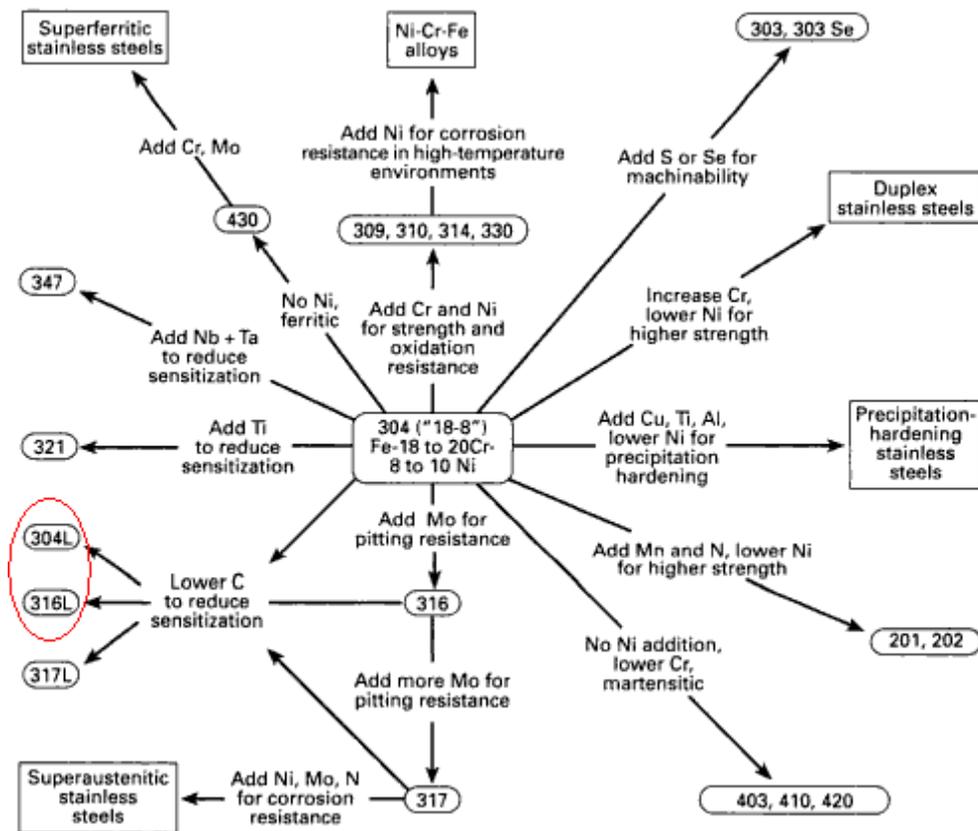


Figure 1 : Filiation de l'acier AISI 304, d'après le diagramme de Sedricks

Élément (% massique)	Fe	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	S	C	P	Cu	Co	N	V
304L	69,9	17,7	7,9	1,75	0,32	0,015	0,006	0,025	0,03	0,84	0,17	0,07	0,1
316L	67,5	17,9	10,5	1,3	2,0	0,4	<0,05	-	-	0,5	-	-	-

Tableau 1 : Compositions en pourcentage massique des aciers AISI 304L et AISI 316L (incertitude 3 % relatif)

Notons que l'on trouve aussi du titane et de l'aluminium sous forme de trace (< 0,01 % massique). Chacun des éléments influe de façon plus ou moins importante sur les propriétés physico-chimiques et métallurgiques de l'acier.

Dans le cas des aciers inoxydables 304L et 316L on distinguera les éléments :

- alpha-gènes, qui favorisent la formation de ferrite dont la structure est cubique centrée,
- gamma-gènes, qui favorisent la formation d'austénitique dont la structure est cubique à face centrée.

- Le carbone : il permet de durcir l'acier. Mais il forme, aux joints de grains, des carbures de chrome (Cr_{23}C_6), ce qui entraîne une déchromisation dans les zones proches des joints de grains et ainsi facilite la corrosion intergranulaire. On utilise soit de très basses teneurs en carbone ($< 0,03$ % pour l'appellation L= Low carbon), soit des ajouts de titane et/ou niobium qui piègent le carbone.

- Le chrome : élément d'ajout de base des aciers inoxydables. Il a un rôle alpha-gène, c'est-à-dire qu'il tend à favoriser la formation de la phase ferritique α . Il augmente la résistance à la corrosion [D. Landolt, 1997].

- Le nickel : il augmente le domaine de stabilité de la phase austénitique, c'est un élément gamma-gène et améliore la résistance à la corrosion en milieu sulfurique [M. Durand-Charre, 2003].

- Le molybdène: élément alpha-gène, il renforce l'action de chrome, limite les effets néfastes de dissolution d'inclusions [B. Baroux].

- Le cuivre, tout comme le molybdène, limite les effets néfastes de dissolution d'inclusions [B. Baroux].

- Le manganèse : il accroît l'élasticité, la dureté et la résistance à l'usure des aciers. Il facilite également le travail de l'acier, empêchant les craquelures lors du formage ou du laminage à chaud. Le manganèse améliore en outre sensiblement la soudabilité et intervient, de ce fait, dans la composition de la plupart des matériaux de soudage pour le fer et l'acier. Néanmoins, il participe à la formation d'inclusions nocives de sulfures de manganèse.

- Le silicium : il s'agit aussi d'un élément alpha-gène. Il améliore les propriétés d'emploi à haute température et est rajouté pour améliorer la résistance à l'oxydation [P-J Cunat, 2000].

- Le titane : il forme des sulfures de titane insolubles en milieu aqueux [B. Baroux] et diminue le risque de formation des carbures de chromes néfastes pour la résistance à la corrosion.

Si tous ces éléments jouent un rôle dans la lutte contre la corrosion, il est difficile de hiérarchiser leur importance. De plus, la proportion des uns par rapport aux autres sera déterminante pour les propriétés physico-chimiques finales et pour la structure du matériau.

2.2. INFLUENCE DES ELEMENTS ALPHA-GENES ET GAMMA-GENES SUR LA STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE

Partant du constat que certains éléments tendent à favoriser une structure cristallographique, plusieurs diagrammes ont été proposés pour déterminer la structure des aciers.

Chaque élément chimique, alpha-gène ou gamma-gène, est associé à un facteur directement proportionnel à son influence dans les calculs de nickel et de chrome équivalent.

Ces calculs ont pour objectif de prévoir la structure d'un acier. Cependant, suivant les différents auteurs, les calculs peuvent varier, tant dans le choix des facteurs que dans la prise en compte des éléments. Trois principaux types de calculs existent, chacun associé à un diagramme différent :

- Diagramme de Pryce et Andrews

Grâce aux formules du modèle de Pryce et Andrews, équation 1 et 2, l'équivalent chrome et l'équivalent nickel sont respectivement 18,7 % et 10,1 % pour l'acier inoxydable 304L.

$$\text{Equivalent chrome} = \% \text{ Cr} + 3 \% \text{ Si} + \% \text{ Mo} \quad \text{Équation 1}$$

$$\text{Equivalent nickel} = \% \text{ Ni} + 0,5 \% \text{ Mn} + 21 \% \text{ C} + 11,5 \% \text{ N} \quad \text{Équation 2}$$

D'après le diagramme de Pryce et Andrews, Figure 2, l'acier inoxydable 304L est purement austénitique. Néanmoins se trouvant à l'interface austénite/ferrite une faible variation en élément d'alliage peut entraîner l'apparition d'un faible taux de ferrite.

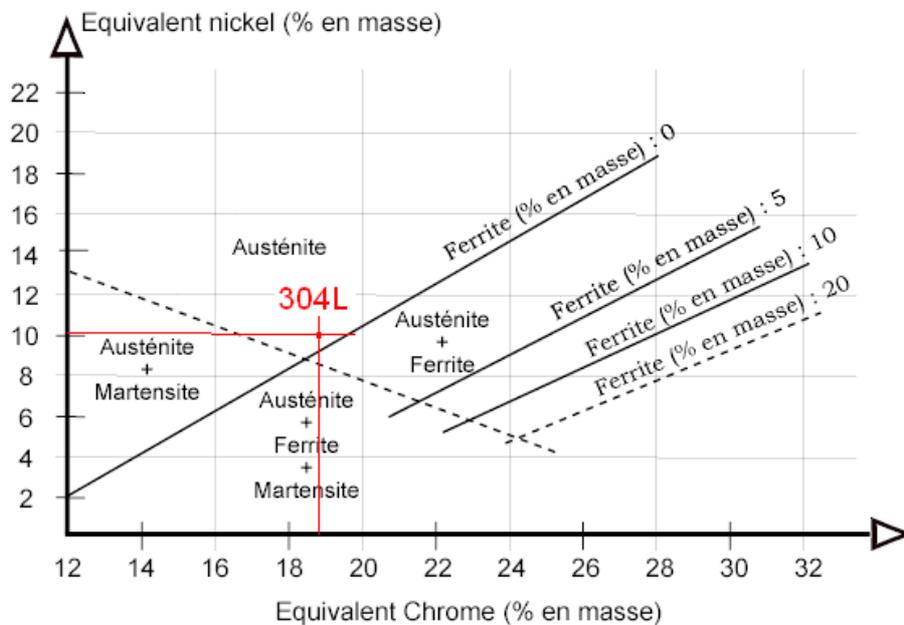


Figure 2 : Diagramme de Pryce et Andrews [J. Barralis, 1983]

- Diagramme de Delong

Pour l'acier inoxydable 304L, suivant le modèle de Delong, les calculs utilisant les équations 3 et 4, donnent respectivement 18 % et 11,6 % pour le chrome et le nickel équivalent.

$$\text{Equivalent chrome} = \% \text{ Cr} + 1,5 \% \text{ Si} + \% \text{ Mo} + 0,5 \% \text{ Nb} \quad \text{Équation 3}$$

$$\text{Equivalent nickel} = \% \text{ Ni} + 0,5 \% \text{ Mn} + 30 \% \text{ C} + 30 \% \text{ N} \quad \text{Équation 4}$$

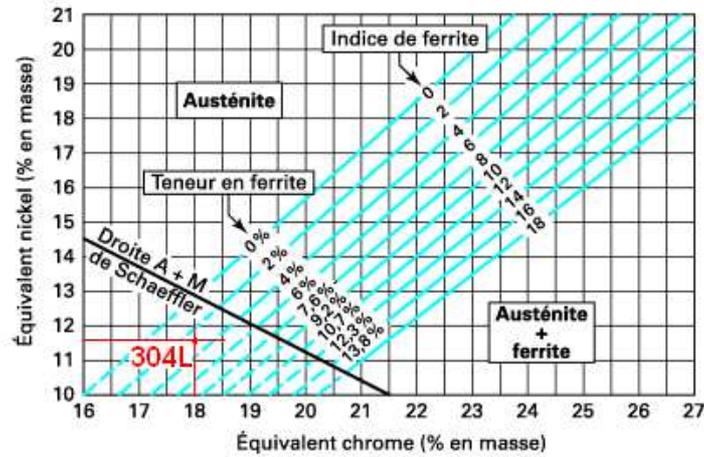


Figure 3 : Diagramme de Delong [P. J. Cunat, 2000]

Ainsi, selon le diagramme de Delong Figure 3, l'acier 304L peut contenir jusqu'à 3 % de ferrite.

-Diagramme de Schaeffer

Enfin, selon les équations 5 et 6 proposées par Schaeffer, les calculs donnent 18 % pour l'équivalent chrome et 9,5 % pour l'équivalent nickel.

$$\text{Equivalent chrome} = \% \text{ Cr} + 1,5 \% \text{ Si} + \% \text{ Mo} + 0,5 \% \text{ Nb} \quad \text{Équation 5}$$

$$\text{Equivalent nickel} = \% \text{ Ni} + 0,5 \% \text{ Mn} + 30 \% \text{ C} \quad \text{Équation 6}$$

Selon de le diagramme de Schaeffer, **Figure 4**, l'acier inoxydable 304L peut contenir jusqu'à 10 % de ferrite.

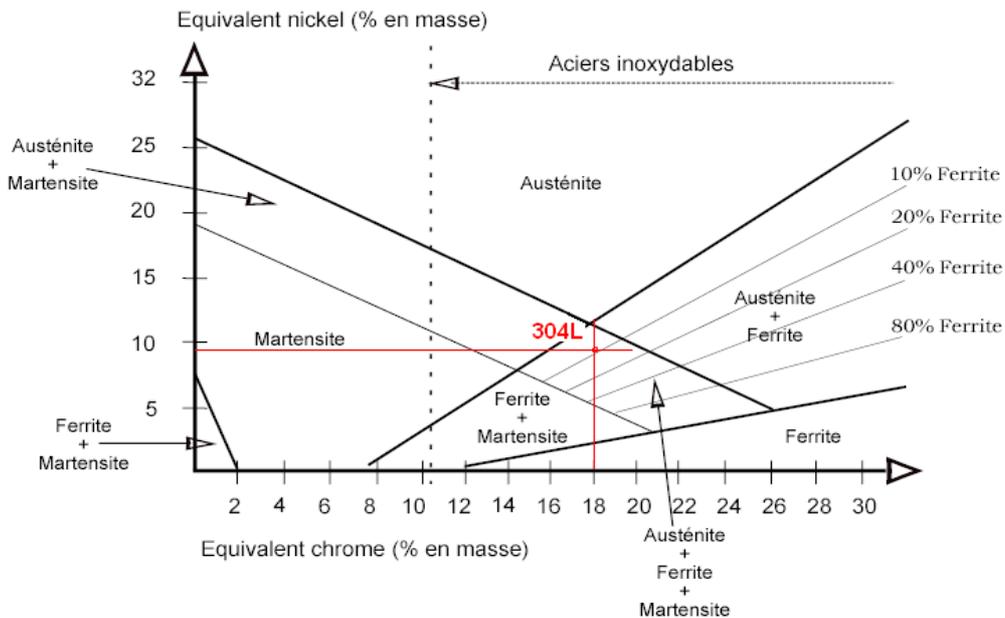


Figure 4 : Diagramme de Schaeffer [P. Lacombe, 1990]

Dans tous les cas, l'acier inoxydable 304L est essentiellement austénitique, mais peut, suite à de légères modifications de teneur de ses éléments, avoir une structure mixte austénite/ferrite.

L'influence de la structure ayant un impact sur la résistance à la corrosion, il est important de quantifier leur teneur respective. Notons que les différents modes d'élaboration et de mise en forme ont une influence sur la structure cristallographique finale

3. LA PASSIVATION DES ACIERS INOXYDABLES

La corrosion est l'altération ou la dégradation d'un solide au contact d'un milieu environnant agressif.

Plusieurs types de matériaux sont concernés par la corrosion et dans plusieurs milieux : solide, liquide et gazeux.

Le phénomène de corrosion étant vaste et complexe, nous aborderons ici uniquement la corrosion des aciers inoxydables en milieu aqueux, problématique de notre étude.

3.1. FORMATION ET CROISSANCE DU FILM PASSIF

D'un point de vue thermodynamique, la mise en solution d'un métal entraîne une différence de potentiel entre les deux phases solide et liquide. De cette différence de potentiel ainsi que du pH de la solution dépend la vitesse de la réaction d'oxydation du matériau suivant l'équilibre chimique ci-dessous :



Où M représente un atome de métal solide, M^{z+} un ion métallique en solution et z la valence de l'ion stable dans les conditions considérées.

Cette réaction est une réaction globale, correspondant à la dissolution anodique du matériau, et peut se décomposer en plusieurs réactions intermédiaires. Ces réactions intermédiaires font intervenir la

concentration en protons de la solution aqueuse pouvant conduire à la formation d'oxydes ou d'hydroxydes stables. Dans certains cas, un film dit passif s'établit. Quand il est formé, ce film passif généralement très adhérent, permet au matériau de se protéger en abaissant de façon notable la vitesse de réaction de dissolution anodique grâce à sa très faible perméabilité ionique, et cela malgré sa faible épaisseur de quelques dizaines d'Angströms. Il est composé de molécules d'eau, d'ions OH^- et de cations de métaux oxydables. La composition du film passif est donc dépendante du matériau, mais aussi de son état de surface et donc des différents traitements de surface qu'il a subis, et du milieu environnant dans lequel il se trouve.

Les films passifs sont en constante évolution car ils se trouvent dans un état de non équilibre, ce qui se traduit par un courant de passivation faible mais non nul. Ils se développent, leur structure et leur composition variant en fonction du milieu où ils se trouvent et du traitement de vieillissement qu'ils subissent.

Plusieurs mécanismes de croissance ont été proposés par différents auteurs :

- Modèle d'Okamoto

Selon Okamoto [G. Okamoto, 1973], les cations métalliques de l'acier inoxydable viennent s'insérer dans une couche hydratée préalablement formée à sa surface par adsorption de molécules d'eau. Cette insertion va provoquer la déprotonation progressive du film (Figure 5).

Par pontage entre deux sites voisins, une croissance tridimensionnelle va s'opérer de façon à passer d'une structure « d'eau liée » à une structure d'hydroxyde puis d'oxyde.

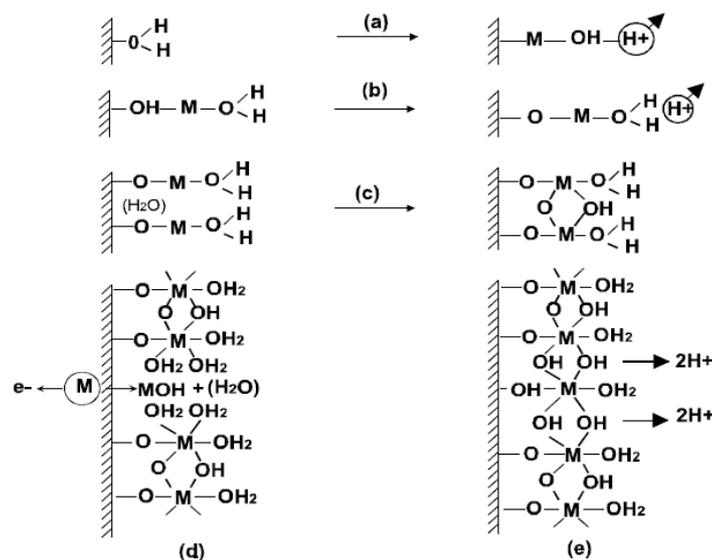


Figure 5 : Mécanisme de formation du film passif selon Okamoto [G. Okamoto, 1973]

- Modèle de Sato

La formation des films passifs est, selon Sato [N. Sato, 1989], due à un mécanisme bipolaire expliqué par une charge globalement positive dans la partie interne du film et une charge globalement négative dans la partie externe du film. En effet, d'un côté il existe un excès d'ions métalliques et de lacunes anioniques (oxygène) et de l'autre un excès d'oxygène et de lacunes métalliques (Figure 6).

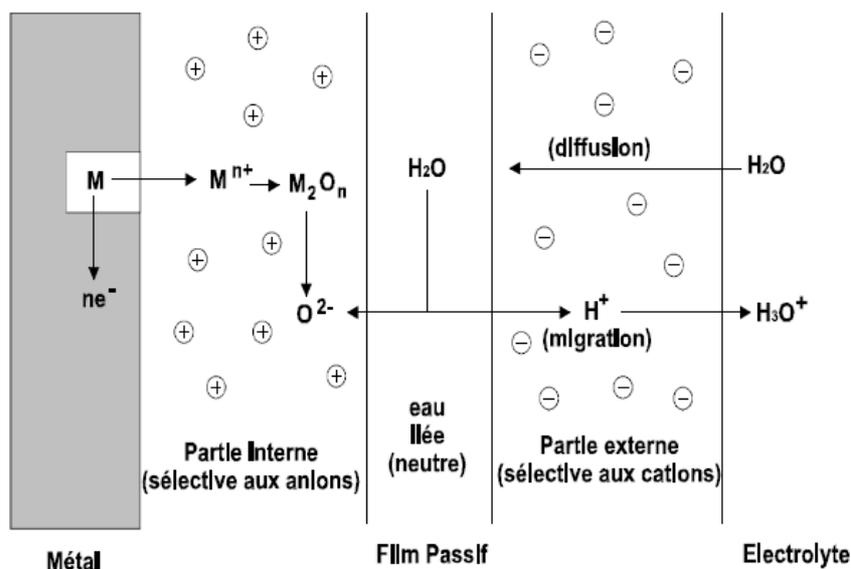


Figure 6 : Illustration du mécanisme bipolaire proposé par Sato

Le film est alors constitué d'une partie interne qui ralentit le transport des cations métalliques et d'une partie externe qui favorise la déprotonation et limite la migration des anions. La décomposition de l'eau liée et le transfert des cations conduisent à la croissance du film interne. Ce mécanisme bipolaire a été démontré comme étant applicable aux interfaces passives [Y.C. Lu, 1985], [A.R. Brooks, 1986].

Le caractère catio-sélectif de la partie externe empêche la pénétration des anions Cl^- et protège donc le métal. Cependant, lorsque ce film est formé dans une solution chlorurée, on retrouve des anions dans le film d'oxyde rendant vulnérable le matériau [L. Wegrelius, 1995], [F. Falkenberg, 1999].

Ce qui caractérise ces films, compte tenu de leur épaisseur nanométrique, c'est le fort champ électrique, de l'ordre de 10^6 V/m, qui va favoriser le transport des ions dans le film.

- Modèle proposé par D. Macdonald

Le modèle dénommé « Point Defect Model » élaboré par D. Macdonald et al [D. Macdonald, 1999] est basé sur le rôle du nombre important de défauts ponctuels dans un film d'oxyde (en ce sens il s'inspire du modèle de Wagner [Wagner, 1973]). Les lacunes cationiques se forment à l'interface film / solution et sont consommées à l'interface métal / film. Parallèlement, les lacunes anioniques sont créées à l'interface métal / film et se consomment à l'interface film / solution (Figure 7). La croissance du film est donc associée au mouvement des lacunes en son sein.

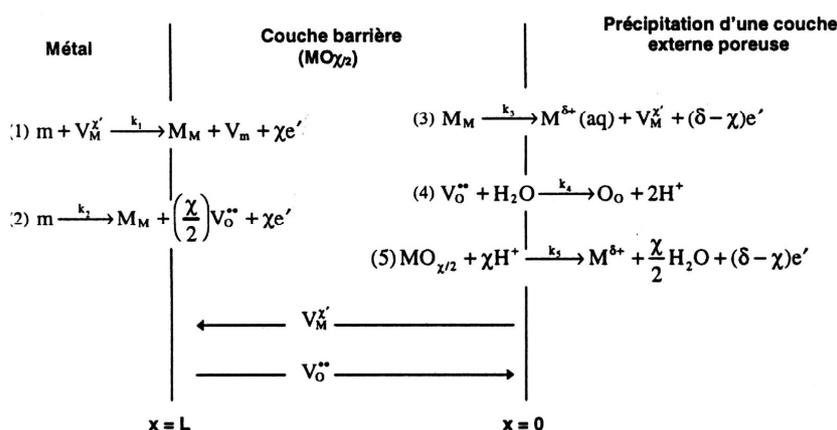


Figure 7 : Représentation du modèle de croissance selon le modèle « Point Defect Model » [D. Macdonald, 1999]

Dans la Figure 7 : m = atome métallique, M_M = cation métallique dans un site cationique, O^o = ion oxygène dans un site anionique, $V_M^{\cdot\cdot}$ = lacune cationique, $V_O^{\cdot\cdot}$ = lacune anionique, V_m = lacune métallique (notation de Kröger et Vink).

Même si plusieurs modèles ont été proposés, les mécanismes de formation des films passifs restent l'objet d'études en particulier pour évaluer leur vieillissement en conditions atmosphériques [Fujimoto, 2011].

3.2. APPORT DES DIFFERENTS ELEMENTS D'ALLIAGE

Comme nous venons de l'expliquer dans la partie précédente, le film passif est composé de molécules d'eau, d'ions OH^- et de cations de métaux oxydables provenant du matériau comme le fer, le chrome, le silicium,...

En revanche, le nickel ne semble pas intervenir dans la composition du film passif.

Du molybdène est ajouté car il améliore la stabilité du film passif notamment en milieu chlorure [C.L. Macbee, 1972]. Le molybdène sous sa forme oxydé Mo^{6+} , va s'associer avec les ions Cl^- pendant la formation du film

pour former des complexes insolubles, réduisant ainsi la présence néfaste de chlorures dans le film. De plus, son affinité pour les zones actives, notamment au niveau des piqûres va permettre une meilleure repassivation en formant des sels insolubles et en jouant son rôle catio-sélectif en surface. Encore, il atténue le phénomène de déprotonation [J.M. Bastidas, 2002], [G.O Ilevbare, 2001].

Néanmoins, sa teneur doit excéder 3 % massif pour avoir un effet réellement favorable dans des milieux agressifs comme l'eau de mer.

L'azote, même à faible teneur (inférieure à 0,5 %), associé à du molybdène joue un rôle très favorable dans la résistance à la corrosion localisée.

L'incorporation d'azote dans un acier inoxydable 304L, lors de traitements de refusion de surface par laser, a montré des effets bénéfiques [A. Conde, 2001]. Dans cette étude, des analyses de spectroscopie de photoélectrons X (XPS) ont montré la présence de NH_3 , CrN , et Cr_2O_3 . Néanmoins, les mécanismes expliquant la relation entre l'incorporation d'azote et l'amélioration de la résistance à la corrosion ne sont pas clairs, il n'y a pas de certitudes sur les effets de l'azote. Plusieurs mécanismes sont proposés :

L'équilibre ci dessous montre une consommation d'ions H^+ , on assiste donc à une diminution de l'acidité qui permet la repassivation des piqûres, et à la formation de NH_3 qui forme une barrière entre l'alliage et l'électrolyte.



Aussi dans l'équilibre ci-dessous, la présence d'azote semble contribuer à la réparation du film passif.



Ainsi, l'effet important des trois éléments : chrome, molybdène, et azote, est souvent pris en compte sous la forme d'un indice de résistance à la corrosion localisée appelé PRE_N pour *Pitting Resistance Equivalent* [F. Dabosi, 1994].

Le calcul de l'indice PRE_N est donné équation 7, où k est compris entre 10 et 30 suivant les différents auteurs.

$$\text{PRE}_N = \% \text{Cr} + 3,3 \% \text{Mo} + k \% \text{N} \quad \text{Équation 7}$$

La valeur de l'indice PRE_N a été calculée pour les valeurs minimale et maximale de k. On obtient un indice PRE_N compris entre 19,5 et 20,9 pour l'acier inoxydable 304L, et un indice de 24,5 pour le 316L.

F. Dabosi et al ont montré clairement le lien entre l'indice PRE_N et la résistance à la corrosion localisée pour différents aciers inoxydables (Figure 8).

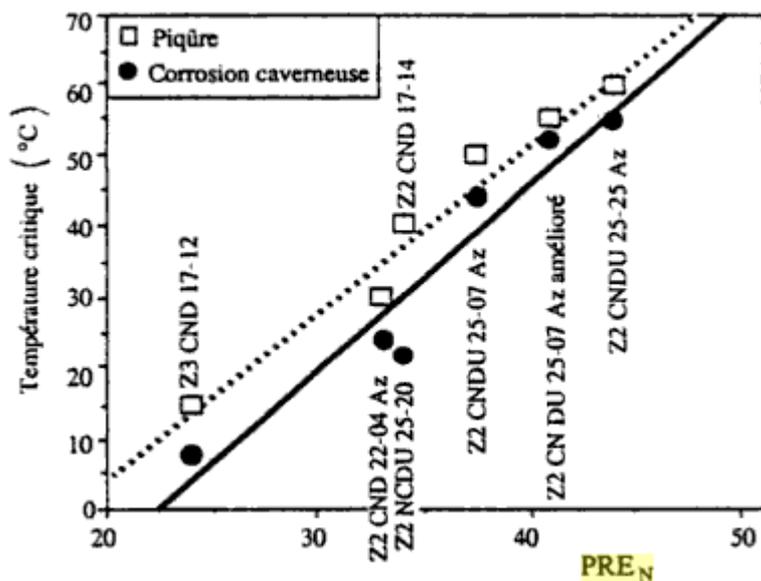


Figure 8 : Corrélation entre la valeur de l'indice PRE_N et la température critique à laquelle apparaît la corrosion localisée de divers aciers inoxydables en milieu chlorure de fer [F. Dabosi, 1994]

Même si les constituants du film peuvent être considérés comme chimiquement stables dans le milieu environnant, le système thermodynamique {métal-film-solution} est quant à lui très éloigné d'un état d'équilibre. Un état stationnaire est cependant atteint lorsque le phénomène de passivité réduit suffisamment les cinétiques de dissolution. Il en résulte que le film passif n'est pas statique et doit être considéré comme en évolution permanente, sa dissolution équilibrant constamment sa reconstitution. En effet, on considère qu'il se dissout progressivement à l'interface oxyde/solution en même temps qu'il se reforme à l'interface métal/oxyde. Ainsi, quand les cinétiques de dissolution sont inférieures ou égales aux cinétiques de fabrication du film d'oxyde, le domaine passif est considéré comme atteint.

Cependant, le caractère protecteur du film relève de facteurs structuraux et cinétiques qui échappent à l'interprétation thermodynamique directe [B. Baroux].

3.3. STRUCTURE DU FILM PASSIF

Les mécanismes de formation des films passifs sont encore sujets à controverse, mais dans tous les cas, le film passif qui se forme à la surface des aciers inoxydables austénitiques est considéré comme étant une couche duplex d'oxydes dans la partie interne et d'hydroxydes dans la partie externe.

Dans le cas des aciers inoxydables austénitiques, la couche d'oxyde est elle-même composée d'une bicouche [Hakiki, 1995], [L.J Oblonsky, 1998] :

- d'oxyde de chrome au niveau de l'interface métal/oxyde
- d'oxyde de fer reposant sur l'oxyde de chrome.

Cette structure (Figure 9) est dite semi-conductrice de type hétérojonction p-n du fait du caractère semi-conducteur de type p pour l'oxyde de chrome et de type n pour l'oxyde de fer [M.G.S Ferreira, 2002].

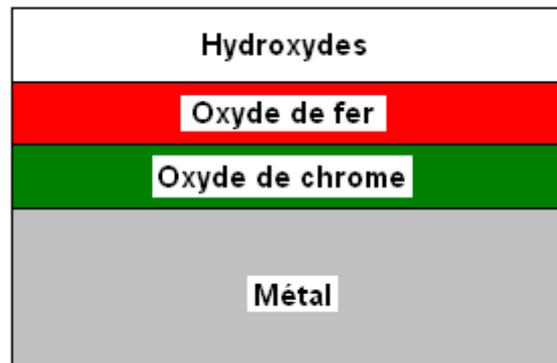


Figure 9 : Représentation schématique de la composition d'un film passif formé sur un acier inoxydable austénitique

La structure du film passif des aciers inoxydables austénitiques semble dépendre de la teneur en chrome [C.L. Mcbee, 1972]. Au-delà d'une teneur de 16-22 % en chrome, le film passif serait amorphe alors qu'en dessous de cette valeur, il serait cristallin et orienté en épitaxie avec le substrat.

La cristallinité du film d'oxyde de l'alliage Fe-18Cr-13Ni, vieilli deux heures en solution acide, a été observée par microscopie à effet tunnel (Figure 10). Le réseau est quasiment hexagonal et en épitaxie avec le substrat [V. Maurice, 1998].

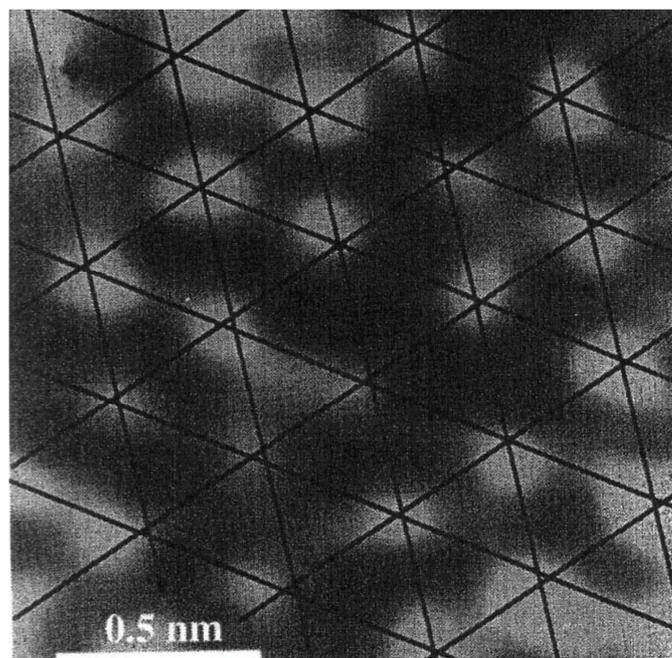


Figure 10 : Image obtenue par microscopie par effet tunnel en topographie du film passif recouvrant un monocristal (100) de Fe-18Cr-13Ni [V. Maurice, 1998]

D'autres études, sur l'acier inoxydable 304 notamment, ont montré la pseudo cristallinité du film passif, qui, même s'il est formé en épitaxie avec le substrat, semble en réalité être un ensemble de nanocristaux séparés par d'importantes zones amorphes [H. Nanjo, 1997], [V. Vignal, 1998].

4. LA CORROSION DES ACIERS INOXYDABLES

La rupture initiale du film passif peut être provoquée par sa déstabilisation chimique induite par la pénétration d'ions agressifs comme les chlorures, par accident (rayures), par d'éventuelles hétérogénéités de la solution (gradients de concentration ou de vitesse d'écoulement), par des contraintes présentes dans l'acier, par la présence de zones occluses associées à des défauts microstructuraux dans lesquels l'acidité croît jusqu'à provoquer la dissolution du film passif (corrosion confinée).

L'un des phénomènes clés qui caractérise les aciers inoxydables, et plus particulièrement leur film passif, est que ce film n'est pas qu'un film d'oxyde protecteur, comme le serait tout film barrière formé lors d'un traitement de surface. En effet, le film d'oxyde confère au matériau de base (l'acier inoxydable) des propriétés auto-cicatrisantes qui interviennent à des temps extrêmement brefs à l'échelle des processus d'endommagement. Ces temps ont pu être caractérisés pour des matériaux passivables comme étant inférieurs à la microseconde [R. Oltra, 1986], [R. Oltra, 1997]. La prise en compte de ce phénomène, la repassivation, est indispensable pour comprendre les mécanismes qui conduisent à la stabilisation d'un germe de corrosion localisée qui sera engendré par tout phénomène de dépassivation. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la seule étape d'amorçage : on s'est attaché à démontrer en quoi un traitement d'oxydation sur un métal subissant une remise à l'état liquide extrêmement brève à cause du traitement mis en œuvre (dissipation thermique de l'énergie d'un laser impulsif) permettait ou non d'améliorer la résistance à la rupture chimique du film ainsi reconstitué. Mais il est important de préciser que ce travail ne prend pas en compte le mécanisme de repassivation du métal sous-jacent au film d'oxyde reconstitué par le traitement laser si ce dernier subit une perte d'intégrité.

Par ailleurs, il convient de bien avoir en tête cet aspect dynamique de la passivité souvent oublié lorsque l'on parle de matériaux auto-protecteurs (self healing materials) qui font l'objet de nombreuses recherches actuellement pour des matériaux effectivement non passivables [Ghosh, 2008].

4.1. RUPTURE DU FILM PASSIF

La différence de potentiel métal-solution, le pH de la solution et la teneur en ions Cl^- jouent des rôles clés dans la stabilité du film passif.

Lorsque le pH de la solution diminue, le film passif a tendance à se déstabiliser. En effet, lors de sa formation, une réaction de déprotonation de la couche hydratée s'opère, cette réaction va être freinée par une augmentation de la concentration en protons directement reliée à la diminution du pH du milieu.

Ainsi, on définit pour chaque milieu, un pH de dépassivation qui prend tout son sens dans la description des phénomènes intervenant lors de corrosion de type caverneuse. Le pH de dépassivation est le pH en dessous duquel le courant critique de passivation devient de l'ordre de grandeur du courant de transport ionique résiduel à travers le film passif aussi appelé courant de passivité [B. Baroux].

Des précisions sur la rupture du film passif doivent être apportées, car l'amorçage de la corrosion par piqûration, à laquelle est sensible l'acier inoxydable 304L, est directement relié aux conditions de stabilité intrinsèque du film passivant et à ses diverses interactions avec les ions Cl^- .

Les facteurs responsables de la fragilisation du film passif les plus fréquemment cités sont les suivants :

- Lorsque la quantité d'ions Cl^- adsorbés dépasse une valeur critique, il peut se produire une rupture de la passivité surtout si le film passif s'est constitué dans une solution contenant des ions chlorures [B. Baroux].

Après s'être adsorbés à la surface, les ions Cl^- pénètrent dans le film passif et atteignent l'interface métal-film passif par diffusion, là ils peuvent remplacer les ions O^{2-} dans le réseau, fragilisant ainsi l'oxyde, mais aussi former des complexes FeCl_3 entraînant une perte d'adhésion de l'oxyde [T.P. Hoar, 1965], [A.R. Brooks, 1986]. Il se produit donc localement une rupture à la fois chimique et électrochimique du film passif entraînant l'amorçage d'une piqûre.

- La tension superficielle, qui compense l'effet de la pression d'électrostriction induite par le champ électrique [B. Baroux, 1982], est abaissée par la présence des ions Cl^- dans le film. Ainsi, s'opère la rupture locale du film par électrostriction [N. Sato, 1971].
- Il peut se produire une formation préférentielle de chlorures métalliques stables, comme FeCl_3 , aux dépens du film passif [D. Vermilyea, 1971].
- La dissolution des cations entraîne une augmentation de la teneur en lacunes cationiques qui, au-delà d'une teneur critique, vont coalescer à l'interface film/solution entraînant une rupture mécanique du film [L. Lin, 1981]. Un modèle de nucléation proposé par B. Baroux et G. Martin peut expliquer le caractère stochastique de l'amorçage de la piqûration [B. Baroux, 1989] [G. Martin, 1988].
- L'augmentation de la vitesse de dissolution cationique entraîne un amincissement local du film qui aura tendance à s'amplifier du fait de la création d'un champ électrique localement plus intense [T.P. Hoar, 1967].

Ces phénomènes peuvent se compléter et se combiner.

4.2. LA CORROSION PAR PIQURATION

En ce qui concerne le rôle du film passif, en tant que garant de l'intégrité du matériau, il peut passer au second plan si la rupture du film s'opère à cause de la présence de défauts microstructuraux. Il s'établit alors un couplage galvanique entre la zone qui n'est plus protégée par le film et le reste de la surface. La zone nue joue le rôle de l'anode et la zone protégée de cathode. La grande différence entre les aires des surfaces cathodique et anodique entraîne l'établissement d'une très forte densité de courant anodique sur la zone non protégée. Et dans ce cas on s'intéressera plus aux propriétés électrochimiques du film passif resté intact qui sera le siège de la réaction cathodique.

Les piqûres sont, des petites cavités de dimensions micrométriques à millimétriques, qui se forment à la surface du matériau après rupture du film passif, et si la repassivation n'est pas possible, elles peuvent rapidement mener à la dégradation totale du matériau.

Les mécanismes évoqués pour expliquer la rupture de la passivité, concernent des phénomènes qui se déroulent à l'échelle atomique. Cependant, dans la pratique, l'amorçage des piqûres se produit préférentiellement sur des hétérogénéités métallurgiques. Les sulfures de manganèse sont très nocifs car instables en milieu aqueux et leur dissolution entraîne une acidification locale importante et un enrichissement en matières soufrées nocives. De même, des différences de plasticité entre la matrice et les défauts, peuvent entraîner une décohésion à l'interface matrice/inclusion lors de la mise en forme du matériau, et constituent des germes de piqûration extrêmement efficaces. Des phases secondaires, des oxydes, des dislocations peuvent aussi jouer le rôle de sites d'amorçage privilégiés.

La corrosion par piqûration peut être décomposée en deux étapes. Pour cette description, le sulfure de manganèse a été choisi comme site d'amorçage, car étant très soluble en milieu aqueux, cette inclusion constitue l'un des principaux sites d'amorçage de la corrosion par piqûration des aciers inoxydables [Z. Szklarska-Smialowska, 1972].

1ere étape : initiation d'une piqûre par dissolution de l'inclusion de MnS et adsorption de l'espèce soufrée sur le film passif environnant. Même si cette étape est reconnue par plusieurs auteurs, les mécanismes de dissolution sont encore discutés, nous allons essayer de donner ici un aperçu des différents points de vue.

Les inclusions de MnS sont instables thermodynamiquement au-dessus de -100 mV par rapport à l'électrode standard à hydrogène. Au-delà de ce potentiel, elles se dissolvent selon le mécanisme proposé par Eklund [G.S Eklund, 1974] qui est détaillé dans les équations 8, 9 et 10.





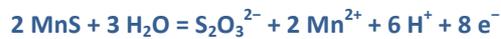
Équation 10

Cependant aucun mécanisme de dissolution ne fait l'unanimité, ainsi Wranglen [G. Wranglen, 1974] prouve que la dissolution anodique de MnS implique l'oxydation d'ion soufre à l'état -II en soufre élémentaire suivant la réaction de l'équation 11 :



Équation 11

Alors que selon Lott et Alkire [S.E. Lott, 1989] [R.C. Alkire, 1989], il y a formation d'ions thiosulfates pendant la dissolution électrochimique de MnS dans une solution 0,1 M NaCl désaérée (équation 12) :



Équation 12

Réaction qui peut être catalysée par les ions Cl^- [D.E. Williams, 1998] :



Équation 13

Quand le sulfure de manganèse est exposé directement à l'électrolyte, les ions Cl^- peuvent s'adsorber préférentiellement sur l'inclusion en raison de sa plus forte conductivité électronique. Plusieurs mécanismes sont ensuite proposés pour expliquer la dissolution assistée de MnS par Cl^- . L'un d'eux proposé par B. Baroux [B. Baroux, 2002] est la formation d'un complexe MnCl^+ qui se dissout ensuite dans la solution aqueuse à travers la réaction de l'équation 14 :



Équation 14

Pendant la dissolution de l'inclusion, un électrolyte riche en Mn^{2+} et Cl^- se forme autour de l'emplacement originel de l'inclusion au niveau de l'interface métal/inclusion. Au-delà d'une certaine concentration en Mn^{2+} et Cl^- , la surface métallique mise à nue ne peut plus se repassiver, à cause de la formation d'une couche saline de MnCl_2 [M.A. Baker, 1993].

D'autres mécanismes existent mais à chaque fois il semble que l'adsorption des ions Cl^- sur les inclusions de MnS soit la première étape de la dissolution des sulfures en milieux chlorurés.

Cependant, malgré la densité inclusionnaire importante (et variable selon le mode d'élaboration) il est important de noter qu'un grand nombre d'inclusions de MnS n'aboutit pas pour autant à une piqûre, trois

explications sont généralement avancées :

- une composition différente des inclusions elles-mêmes, qui par abus de langage sont dénommées sulfure de manganèse, mais qui en fait ne sont pas uniquement composées de soufre et de manganèse. On peut noter la présence de titane, d'aluminium, d'oxygène, de magnésium, de chrome de fer et de nickel [C. Donik, 2010]. Toutes les inclusions n'ont pas la même nocivité, ainsi les sulfures de manganèse associés à des oxydes sont plus nocifs que les sulfures de manganèse seuls [P. Poyet, 1973].
- une morphologie différente des piqûres : la taille et la forme des inclusions ont une influence sur la propagation de la piqûre [M.A. Baker, 1993].
- l'initiation des piqûres est un phénomène stochastique dû à la compétition entre la dissolution des sulfures et les modifications locales des propriétés du film passif.

En 1977, Shibata a tenté d'expliquer pourquoi le potentiel en dessous duquel aucune piqûre ne peut s'amorcer, appelé potentiel de piqûre, est difficile à déterminer de façon précise du fait de la nature stochastique de la corrosion par piqûration, étant donné que l'amorçage est un phénomène aléatoire [Shibata, 1977].

L'approche stochastique explique la dispersion des potentiels de piqûration souvent observée expérimentalement. Shibata va plus loin en démontrant qu'une grande majorité des potentiels de piqûration mesurés expérimentalement sur N échantillons dans des conditions identiques suit une distribution normale.

2^e étape: A l'issue de la première étape, la piqûre amorcée sur un défaut de surface, en l'occurrence ici une inclusion de « MnS », est métastable, c'est-à-dire qu'elle peut aussi bien continuer de se développer que se repassiver.

Les mécanismes de protection du matériau lui permettant de se repassiver sont toujours sujets à controverse et seront détaillés ultérieurement.

Pour que la piqûre devienne stable et puisse se développer, elle doit former une cavité suffisamment occluse permettant de créer un milieu confiné limitant la diffusion, et le rendant localement agressif. Au sein de la piqûre, la solution peut ainsi s'acidifier et permettre une propagation dans un régime stationnaire. Les principaux processus intervenant dans une piqûre en milieu chloruré aéré sont schématisés Figure 11.

Les processus permettant de comprendre la propagation ne seront pas discutés car cette étape n'est pas au cœur des phénomènes étudiés dans ce travail puisqu'il s'agit d'évaluer l'amélioration de la résistance à l'amorçage pouvant être provoqué par une modification de l'extrême-surface de l'alliage.

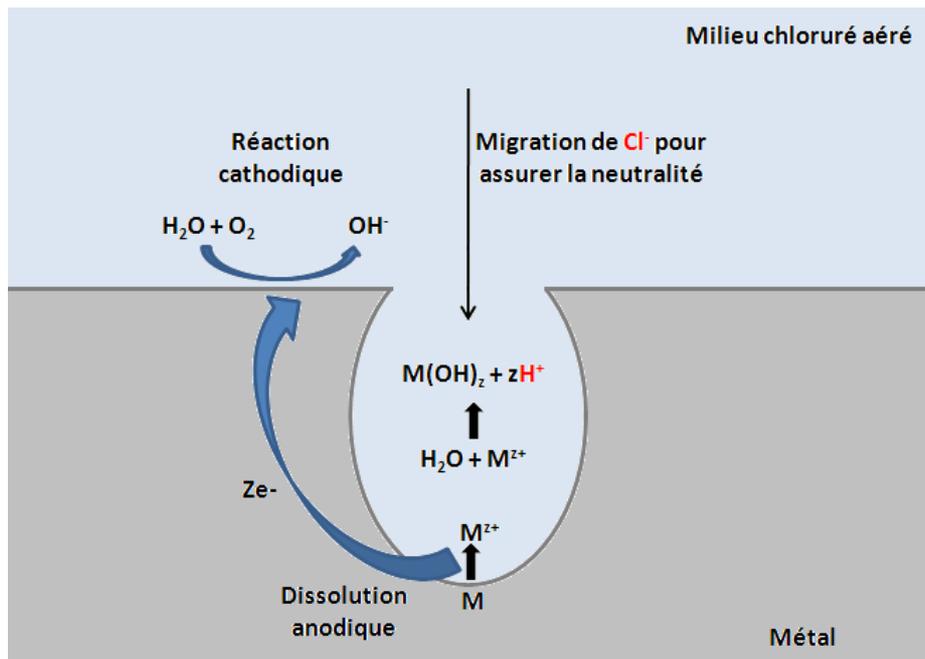


Figure 11 : Principaux processus intervenant dans une piqûre en milieu chloruré aéré

La Figure 12 représente un schéma récapitulatif des différentes étapes conduisant à une piqûre stable.

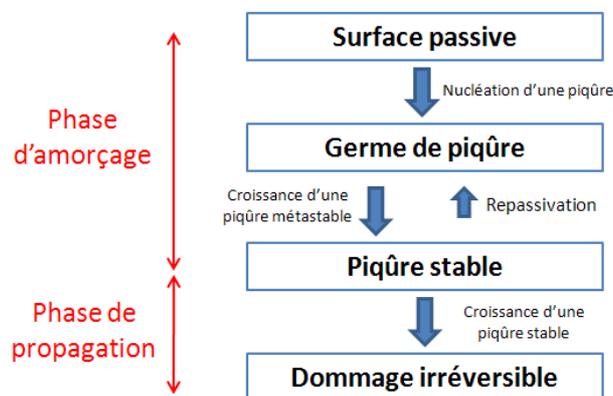


Figure 12 : Représentation des différentes étapes conduisant à une piqûre stable

A la lumière de ces explications nous pouvons maintenant comprendre comment la repassivation d'une piqûre est possible. Plusieurs mécanismes sont également possibles et peuvent se compléter :

- la morphologie de la piqûre va contrôler la diffusion entre le milieu extérieur et la cavité et limitera l'agressivité du milieu. Ainsi, la diffusion sera favorisée dans le cas d'une piqûre large et peu profonde

plutôt que pour une piqûre étroite et profonde et cela pour un volume équivalent.

- l'acidification locale peut devenir suffisante pour réduire les protons H^+ .

- la formation à pH acide et à haut potentiel d'oxyde de molybdène Mo^{3+} et Mo^{6+} , à cet état d'oxydation le molybdène réagit facilement et forme $FeMoO_4$ ou MoO_3 insolubles et stables, qui vont recouvrir partiellement ou complètement les parois de la piqûration, permettant la repassivation (Figure 13). Néanmoins, il n'y a pas de certitude sur le degré d'oxydation du molybdène [A. Pardo, 2008]

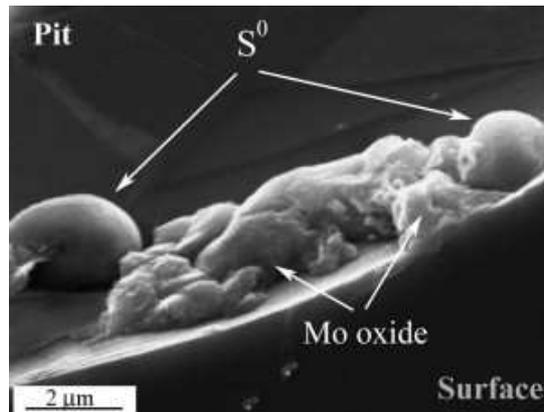


Figure 13 : Micrographie MEB d'un fond de piqûre d'un acier inoxydable riche en Mo polarisé dans une solution de NaCl 3,5 % massique jusqu'à une valeur proche du potentiel de piqûration [A. Pardo, 2008]

- la précipitation de sels métalliques, qui se produit dans des cas de corrosion localisée intense, peut gouverner la cinétique de l'attaque, via la modification de la chute ohmique et donc du potentiel auquel se trouve polarisé le métal en fond de piqûre.

- formation d'un film protecteur de NH_3 par dissolution de l'azote à l'interface métal/solution.

Même si beaucoup d'auteurs s'accordent sur la nocivité des inclusions en termes d'amorçage de piqûre, il faut considérer que toutes les inclusions n'ont pas la même nocivité. Ainsi leur nature et leur forme jouent un rôle conséquent. Il a été constaté, sur un acier inoxydable 18/10 [P. Poyet, 1973], que la densité de piqûres ne suit pas la même loi que la densité d'inclusions, et que la proportion d'inclusions piquées n'est pas en corrélation avec la teneur en soufre de l'échantillon. Ainsi, Les inclusions mixtes oxyde/sulfure ou silicate/sulfure sont plus nocives que les sulfures seuls, et les inclusions mixtes allongées plus nocives que les globulaires. De plus, des observations au microscope électronique à balayage ont mis en évidence que le problème des piqûres est avant tout un problème d'interface. En effet, la toute première phase d'amorçage d'une piqûre est très localisée à l'interface inclusion/métal, et, dans un état plus avancé, la piqûre laisse l'inclusion intacte et se propage très fortement à l'intérieur du métal comme l'illustre la Figure 14 où un acier 18,6Cr-9,7Ni-2,3Mo a été immergé dans une solution de 0,5 M NaCl + 0,5 M H_2SO_4 + 0,08 % H_2O_2 à potentiel libre [M. A. Baker, 1993].

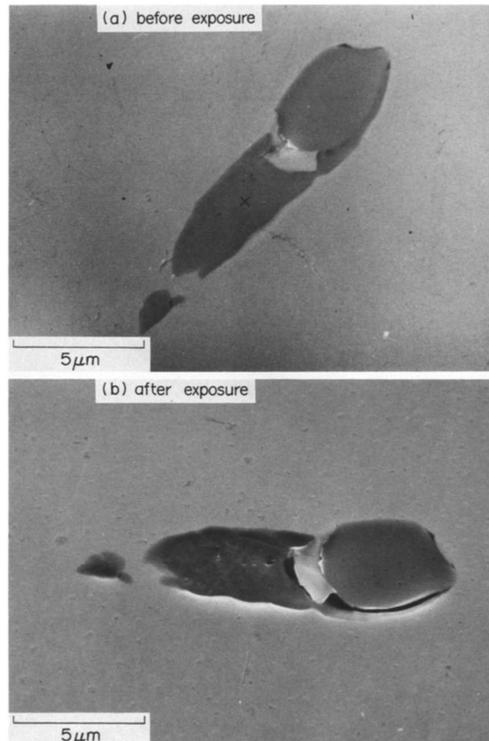


Figure 14 : Micrographie obtenue par microscopie électronique à balayage d'une inclusion oxyde/sulfure avant (a) et après (b) exposition dans une solution agressive [M.A. Baker, 1993]

4.3. LES AUTRES FORMES DE CORROSION LOCALISEES

Les aciers inoxydables 304L et 316L étant sensibles essentiellement à la corrosion par piqûration, les autres formes de corrosion seront abordées sommairement.

La corrosion intergranulaire

Un acier inoxydable est constitué d'une multitude de grains, ayant des tailles, des formes et des orientations différentes. Ils sont séparés par des joints de grains qui constituent une zone privilégiée pour la précipitation de carbures de chrome (Figure 15). Cette sensibilisation de l'acier a lieu lors d'un maintien suffisamment long dans une gamme de températures comprises entre 500 et 800°C ou lors d'un traitement d'hypertrempe à 1050°C suivi d'un refroidissement trop lent.

La formation de ces carbures de chrome s'accompagne inévitablement d'un appauvrissement en chrome dans les zones adjacentes. Le chrome étant un élément clef dans la lutte contre la corrosion, son appauvrissement dans ces zones adjacentes, est responsable d'une corrosion localisée dite intergranulaire. Ce type de corrosion

affecte l'acier inoxydable 304 mais son effet est moindre pour l'acier à bas carbone 304L.

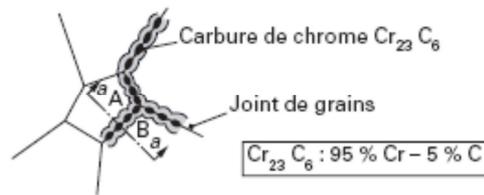


Figure 15 : Schéma de carbures de chrome aux joints de grain [P.J. Cunat, 2000]

La corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse, connue aussi sous le nom de corrosion par crevasse, est due à la formation d'une cellule d'aération différentielle. Dans certaine configuration, la corrosion caverneuse, peut être couplée à la corrosion par piqûration. C'est le cas pour certains de nos échantillons qui, lors de tests potentiodynamiques, sont sujets à ces deux formes de corrosion localisée. La corrosion caverneuse, quand elle a lieu, se situe au niveau du joint circulaire d'étanchéité.

La corrosion caverneuse a lieu à l'intérieur de cavité confinant l'électrolyte à cause principalement :

- de la géométrie des assemblages des pièces métalliques du même alliage avec d'autres types de matériaux comme des composites par rivetage, collage,
- du dépôt de particules en suspension

D'autres types de corrosion, qui affectent les aciers inoxydables, existent mais dépassent le cadre de ce mémoire comme la corrosion sous contrainte, et l'érosion-corrosion.

5. NATURE ELECTROCHIMIQUE DE LA CORROSION PAR PIQURE

5.1. NATURE ELECTROCHIMIQUE DE LA CORROSION

Lorsqu'il est en contact avec une phase humide, l'acier pourra se comporter de différentes façons suivant le milieu dans lequel il est placé. Il peut se trouver dans un état :

- d'*immunité*, l'acier est thermodynamiquement stable dans ce milieu, il ne se corrode pas.
- de *passivité*, une couche d'oxyde stable (adhérente et imperméable) se forme à la surface de l'acier et joue un rôle protecteur, comme une « barrière » entre le milieu environnant et l'acier.
- d'*activité*, l'alliage peut s'oxyder dans le milieu environnant : l'acier se corrode.

Cette approche thermodynamique ne convient cependant pas à l'analyse des processus cinétiques qui contrôlent les processus de corrosion qui ne sont pas des processus résultant d'un équilibre chimique [J.L. Crolet, 1995]. Elle est d'autant plus mal adaptée à l'étude de la résistance à la corrosion localisée des aciers inoxydables qu'elle aurait tendance à considérer le film passif comme une barrière alors que nous avons clairement mentionné toute l'importance de la repassivation vis-à-vis de la stabilisation des processus de corrosion localisée, de piqûres en particulier.

Il n'est pas simple de résumer l'approche cinétique qui a été l'objet de toutes les études à la base des études électrochimiques de corrosion. En effet, la corrosion est de nature électrochimique car elle correspond à des transferts d'espèces chargées, donc à un courant qui va caractériser la vitesse de corrosion qui relèvera d'un processus hors équilibre. Ainsi, pour analyser les processus cinétiques de corrosion, on fait intervenir deux réactions distinctes : une réaction anodique et une réaction cathodique, mais les mécanismes des deux réactions restent le plus souvent indépendants, car, à l'échelle atomique, du fait de la délocalisation des électrons de conduction, les transferts élémentaires anodiques et cathodiques n'interviennent ni au même endroit ni au même moment. Un métal qui se corrode peut donc être considéré comme une pile en court-circuit [J.O.M. Bockris, 1977]. Les observables des processus mis en jeu sont en théorie les courants anodique et cathodique associés aux réactions. Mais c'est la résultante de ces deux contributions à laquelle on a accès et qui est étudiée en électrochimie via les courbes de polarisation.

Dans le cas d'une électrode métallique (M) plongeant dans une solution contenant un oxydant de nature différente (Ox_2), ce potentiel est une grandeur cinétique puisqu'il dépend des vitesses des deux réactions :



qui ont lieu simultanément.

Comme la réaction d'oxydation du métal (M) ne peut pas être à l'équilibre, on utilise la théorie du potentiel mixte pour définir le potentiel de corrosion (E_{corr}) qui correspond à un point de fonctionnement du système où les vitesses d'oxydation et de réduction sont identiques.

Si on porte l'électrode à un potentiel E différent de E_{corr} , alors on appelle surtension la grandeur :

$$\zeta = E - E_{corr} \quad \text{Équation 17}$$

Dans le cas des aciers inoxydables, il est important de garder à l'esprit que l'électrode dite métallique est en fait une électrode métallique recouverte d'un film d'oxyde et que par conséquent l'approche du potentiel de piqûration se fera pour un régime de surtension par rapport au potentiel de corrosion du matériau.

Cependant il ne faut pas oublier que toutes autres espèces présentes dans l'électrolyte susceptibles de se réduire ou de s'oxyder contribueront au courant mesuré. C'est par exemple le cas de l'eau qui peut soit se réduire, en deçà de E_{min} , ou bien s'oxyder au delà de E_{max} sur la Figure 16. Ce point est très important à souligner dans le cadre de notre étude sur le potentiel de piqûration car trop souvent certains auteurs confondent en effet le potentiel E_{max} avec le potentiel de rupture quand l'alliage est particulièrement résistant à la corrosion par piqûres.

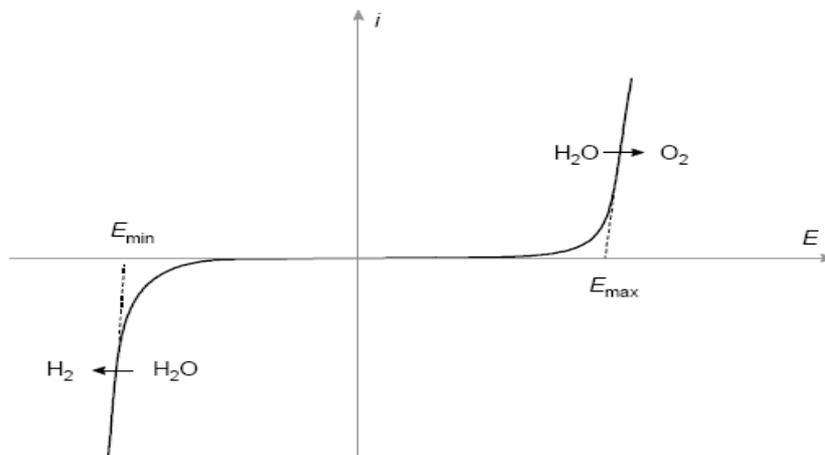


Figure 16 : Courbe de polarisation $i = f(E)$ de l'eau tracée sur une électrode de platine (milieu désaéré)

5.2. NATURE ELECTROCHIMIQUE DE LA CORROSION PAR PIQURES

Les phénomènes de corrosion localisée, de piqûres en particulier, sont contrôlés, dans la phase de stabilisation des germes et dans celle de propagation de la piqûre, par des phénomènes de couplages galvaniques. Le couplage galvanique s'établit entre :

- la zone active, constituée par la piqûre qui est préférentiellement le site de la réaction d'oxydation
- la zone adjacente au site de corrosion, constituée par la surface passive ou non affectée qui est préférentiellement le site où se déroule la réaction de réduction des espèces oxydantes présentes en solution, principalement l'oxygène dissous dans le cas de notre étude puisque nous nous plaçons en milieu aéré.

Comme le montre la Figure 17, qui représente l'évolution d'une corrosion locale qui aurait pris naissance à cause de la sensibilité d'un précipité par rapport au reste de la matrice, on doit considérer, que la dissolution anodique associée à la piqûre (dommage en volume), est couplée à une réduction par exemple de l'oxygène présent en solution sur la matrice avoisinante. On peut ainsi mettre en lumière :

- Le contrôle de la distribution du courant dans l'électrolyte : on comprend que les lignes de courant doivent boucler en obéissant aux lois de l'électrostatique, l'électrolyte étant un conducteur ionique.
- Le gradient de potentiel en surface fixe la vitesse des réactions qui s'y déroulent.
- Les gradients de concentration des espèces, contrôlés par le transport de matière (diffusion, migration, voire convection) peuvent affecter les cinétiques de corrosion à cause de leur localisation. C'est particulièrement le cas pour la réaction cathodique qui va conduire à une alcalinisation de la surface de l'électrode concernée par la réaction cathodique (le pH augmente). Il en est de même pour l'acidification liée à l'hydrolyse des cations métalliques à l'aplomb de la zone de dissolution.

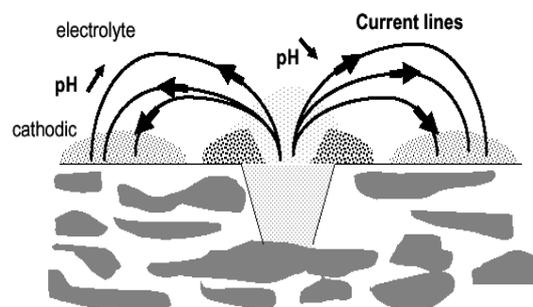


Figure 17 : Evolution d'une corrosion locale ayant pris naissance à cause de la sensibilité d'un précipité par rapport au reste de la matrice [R. Oltra, 2009]

En ce sens, au laboratoire, des méthodes électrochimiques ont été développées, n'excluant pas ces processus de couplage, comme la mesure de bruit électrochimique qui reste délicate à interpréter pour des processus de corrosion localisée [A. Bautista, 2001]. Ces méthodes électrochimiques ne prennent pas en compte les processus de couplage chimique qui nécessitent d'introduire des simulations numériques permettant de décrire l'ensemble des processus.

On voit donc que ces méthodes utilisant un potentiostat, c'est-à-dire un dispositif électrique externe se substituant à la réaction cathodique, ne sont donc pas en mesure de mettre en évidence l'effet des processus de couplage (électrique et chimique) sur la phase d'amorçage (du moins de la stabilisation de la piqûre) et la phase de propagation. Elles sont particulièrement bien adaptées à l'évaluation par une analyse rapide d'une plage critique de potentiels conduisant à la dissolution locale. On parle de plage de potentiels car on est en présence de phénomènes statistiques distribués en surface, et qui bien souvent, dépendent de variables temporelles stochastiques (processus de naissance et mort, ..) mais également de phénomènes distribués spatialement (composition chimique des inclusions, géométrie des inclusions à l'origine de l'amorçage de la corrosion).

L'application des méthodes issues des études de la cinétique électrochimique au cas de la corrosion par piqûration, doit être interprétée comme un moyen de mettre en évidence une transition locale entre un état passif (courant global anodique et de faible intensité) et un état localement actif (courant correspondant à un métal polarisé à un potentiel très important par rapport à son potentiel de corrosion).

Comme le montre le schéma Figure 18, le courant global dans la phase de développement des piqûres, qui est un processus non contrôlable et difficilement mesurable en temps réel, se compose de deux contributions :

- celle associée à la surface restée passive,
- celle associée aux piqûres, qui, si on l'exprime en densité de courant, doit être rapportée à la résultante correspondant à la somme des surfaces concernées par la piqûration.

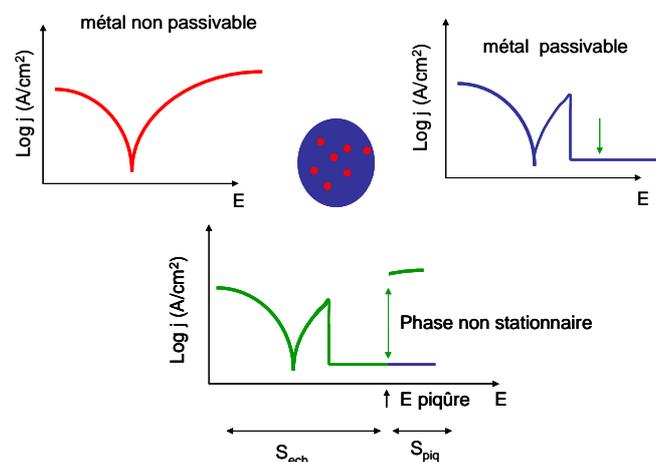


Figure 18 : Représentation schématique de la courbe de polarisation obtenue sur un système devenant hétérogène en cours d'expérience. Les points rouges représentent les sites de piqûres qui sont considérés comme un métal non passivable.

La transition, qui se produit au potentiel de piqûration, est un processus non stationnaire puisque la densité de sites de piqûres est en évolution permanente (germination–croissance). Ainsi, l'exploitation de la réponse en courant est rendue très délicate et a été fort peu exploitée, si ce n'est pour évaluer le régime de dissolution

dans les piqûres en faisant des hypothèses sur la surface concernée par le phénomène de piqûre.

On peut se demander pourquoi ce potentiel électrochimique critique peut rendre compte d'un processus complexe, comme l'est celui de l'amorçage d'une piqûre. En effet, l'amorçage d'une piqûre, a été identifié comme dépendant de nombreux facteurs physico-chimiques associés à une perte d'intégrité du film passif et à la présence de défauts métallurgiques. Dans le chapitre 1, nous avons mentionné certains de ces mécanismes que nous pouvons résumer en essayant de les relier, dans une approche très qualitative, à la notion de potentiel électrochimique. La perte d'intégrité du film passif pouvait être expliquée par :

- l'adsorption des ions Cl^- (halogénures) et pénétration des ions Cl^- dans le film passif. Pour certains auteurs, la piqûre intervient lorsque la quantité d'ions Cl^- adsorbés dépasse une valeur critique. L'interface film d'oxyde/ électrolyte étant chargée (il existe un potentiel de charge nulle), le potentiel de piqûre peut être relié au potentiel de charge nulle de l'oxyde qui constitue le film passif [P. M. Natishan, 1986].
- la rupture du film par électrostriction. Les ions Cl^- , éventuellement présents dans le film, en abaisseraient la tension superficielle. Le film se romprait alors sous l'effet de la pression d'électrostriction induite par le champ électrique qui règne dans le film. Ceci permet de comprendre le rôle du potentiel imposé à l'interface externe du film protecteur, l'électrostriction prenant naissance à cause du champ électrique imposé par la chute ohmique dans le film d'oxyde.
- la formation d'un chlorure métallique stable qui s'expliquerait par le fait le chlorure MCl_n deviendrait plus stable que l'oxy-hydroxyde que constitue le film passif. Pour comprendre le rôle du potentiel, il faut dans ce cas interpréter ce phénomène chimique résultant en utilisant une approche globale des processus de transport et de réaction dans les films lacunaires (défauts). Nous avons mentionné cette approche globale des processus de transport au chap. 1 §3.1 en faisant référence aux travaux de McDonald qui a synthétiser une approche dite " PDM model".
- l'amincissement localisé du film passif pourrait être relié à l'électrostriction, et donc aux idées de T.P. Hoar [T.P. Hoar, 1965].
- des variations locales de composition du milieu corrosif : celles-ci doivent être prises en considération dans les cas où les défauts métallurgiques sont prépondérants. La germination des piqûres a lieu au voisinage d'inclusions non métalliques.

On voit donc que pour la majorité des processus pouvant être à l'origine de la perte d'intégrité du film passif (ou du film d'oxyde constitué, formé par des méthodes externes dans notre cas) on peut faire intervenir le rôle d'un potentiel électrique ou électrochimique. Les efforts engagés pour relier les mécanismes de transport à l'état solide (dans le film d'oxyde) et les réactions d'oxydation aux interfaces (interne et externe) du système métal/film d'oxyde/électrolyte devraient permettre à moyen terme d'avoir une description plus précise de la nature exacte du potentiel de piqûre et donc de valider sa détermination par des technique électrochimiques non stationnaires.

6. TRAITEMENT DES ACIERS POUR AUGMENTER LEUR RESISTANCE A LA CORROSION

Il est intéressant de chercher à améliorer la tenue à la corrosion des aciers pour augmenter leur durée de vie et autoriser leur emploi dans des conditions plus sévères que celles auxquelles ils étaient prédestinés.

Plusieurs méthodes sont utilisées pour augmenter la résistance à la corrosion des aciers inoxydables. On peut :

- avoir recours à des aciers plus nobles, mais cela entraîne inévitablement un surcoût,
- améliorer la résistance de matériaux existant déjà, par différentes techniques de traitements : recuit, trempe, traitements de surface.

Pour limiter le risque d'endommagement des aciers, il faut renforcer leur surface, là où la corrosion intervient. On distingue ainsi différents types de traitements de surface : les traitements mécaniques de surface (grenailage, sablage, etc), les dépôts (dépôt physique et chimique en phase vapeur, rechargement ou alliages de surface).

Les traitements de surface mécaniques peuvent avoir un rôle sur la résistance à la corrosion des aciers inoxydables. Les contraintes résiduelles de compression induites par les procédés mécaniques de modification de surface peuvent jouer un rôle positif en repoussant l'apparition du phénomène de fissuration.

Par exemple, des essais réalisés par le CETIM (Centre technique des industries mécaniques) sur un acier inoxydable X6CrNi18-9 montrent qu'un grenailage de précontrainte donne à cet acier une durée de vie bien supérieure pour les mêmes conditions de corrosion sous contraintes.

De même, l'amélioration de la résistance à la corrosion sous tension d'un acier inoxydable AISI 316L et d'un acier AISI 4340 (35NiCrMo6) a été démontrée après un traitement de grenailage de précontrainte [A. Niku-Lari, 1982], [C. Carboni, 2002].

Le choc laser est un traitement de surface utilisant la pression générée par les plasmas induits par un laser impulsionnel (régime nanoseconde, GW/cm²) [C. Carboni, 2001]. Le principe du choc laser est de focaliser un laser impulsionnel (1-10 ns, 1-100 GW/cm²) sur la surface des matériaux. L'énergie laser est absorbée sur une couche mince qui est ionisée en un plasma dont la détente génère une onde de choc qui se propage dans le matériau. La cible solide est recouverte d'un milieu de confinement (généralement de l'eau) qui retient la détente du plasma et permet ainsi la génération de niveaux de pression 4 fois supérieurs à ceux obtenus en régime direct à conditions d'irradiation identiques.

Un traitement par choc laser sur un acier 316L en utilisant un revêtement, améliore la résistance à la corrosion localisée par piqûre en milieu chloruré (augmentation du potentiel de piqûration de +130 mV) [C. Carboni, 2002].

Néanmoins, les traitements mécaniques de surface sont à l'origine de déformations plastiques qui peuvent induire des transformations de phases (martensitique notamment) qui peuvent détériorer les propriétés de résistance à la corrosion [D. H Hu, 2004].

Le revêtement de surface consiste à déposer à la surface d'une pièce un matériau de nature différente en assurant une parfaite liaison métallurgique et une faible dilution du dépôt avec le substrat. Le matériau déposé est généralement injecté sous forme de poudre. Cette poudre fond, s'accroche et se solidifie sur le substrat légèrement fondu en surface. Il peut y avoir une légère diffusion sur les premiers Angströms ou les premiers nanomètres [S. Mahapatra, 2003]. Selon la nature des éléments ajoutés, on peut stabiliser certaines structures de l'acier, augmenter sa dureté (azote) ou encore augmenter la résistance à la corrosion en surface (molybdène).

Les différentes techniques de dépôt et de revêtement présentent le désavantage de créer une interface entre la surface et le substrat qui constitue un risque de décollement ultérieur. Néanmoins pour remédier à cet inconvénient, on peut avoir recours à une hybridation de procédés [D. Garcia-Alonso, 2011].

Un exemple d'hybridation est la mise en œuvre par pulvérisation ou application directe (painting) d'un mélange poudre métallique plus liant, suivie d'un traitement de refusion [USP 5.985.056]. L'apport de matière et l'utilisation de gaz inerte ont un coût, de plus le procédé est complexe, il nécessite la maîtrise de l'application de l'alliage précurseur, tant en terme de quantité que d'homogénéité.

Pour augmenter la résistance à l'usure ou aux frottements, les revêtements par dépôts plasma sont couramment employés pour les matériaux métalliques. Cependant la porosité des dépôts, inhérente à cette technique, limite les applications pour l'amélioration de la résistance à la corrosion. On peut remédier à ce problème en densifiant le revêtement plasma par refusion laser partielle. Ainsi, Mc Cafferty [Mc Cafferty, 1987] a démontré une amélioration de la résistance à la corrosion en eau de mer grâce à un revêtement de titane sur un acier. Après 15 jours d'immersion, l'échantillon traité présente un potentiel quasiment identique à celui du titane pur. Le traitement de refusion laser améliore aussi l'adhérence du revêtement et modifie les contraintes superficielles, ce qui peut, dans certains cas améliorer la résistance à la corrosion sous contrainte [A.B. Vannes, 1991].

Les traitements de recuit suivis d'une trempe suffisamment rapide, permettent de garder les éléments d'alliages en solution solide en évitant leur précipitation néfaste pour la tenue à la corrosion [WO046725, 1997]. Néanmoins les vitesses de trempe restent faibles. Lors du recuit, les matériaux sont affectés dans leur volume, une modification des propriétés du cœur du matériau pas toujours désirée. De plus, le traitement de pièces encombrantes peut s'avérer complexe.

Les traitements mécaniques de surface introduisent des contraintes résiduelles et présentent des risques de pollutions.

Le traitement de surface par laser sans apport de matière est une autre alternative. Cette technique est celle que nous avons utilisée. Le principal effet du type de traitement laser que nous avons choisi dans l'étude est de provoquer une refusion superficielle suivie d'une oxydation lors du refroidissement.

Ce type de transformation superficielle, dans le domaine de fluence et de durée d'impulsion retenu dans notre étude (quelques J/cm² et quelques dizaines de nanosecondes) a déjà été envisagé par exemple pour :

- réaliser des alliages de surface après dépôt en film mince du composé souhaité pour réaliser un alliage de surface [L.Beunier, 1997] afin d'améliorer la résistance du matériau de base à la corrosion.
- éliminer des défauts d'étanchéité présents dans des revêtements multicouches de connecteurs, élaborés par voie électrolytique, et cela sans évaporation du dépôt [C. Georges, 2002]. L'objectif était d'améliorer la résistance à la corrosion atmosphérique de ces contacts en or.
- d'oxyder de façon contrôlée des surfaces métalliques comme celles du titane [L. Lavis, 2009].

- de modifier la couche d'oxyde superficielle de façon à améliorer l'adhésion lors du collage structural des alliages d'aluminium [T.H. Dimogerontakis, 2005].

Ces quelques exemples illustrent le potentiel des lasers impulsions pour modifier la surface des alliages métalliques de façon contrôlée. Cependant, peu de travaux ont tenté de comparer les mécanismes d'oxydation transitoire lors de l'interaction laser, avec ceux mieux connus de l'oxydation en condition isotherme.

La technique de refusion de surface par laser sera présentée plus en détail dans le chapitre 2.

7. SENSIBILITE A LA PIQURATION DE METAUX PASSIVABLES OXYDES THERMIQUEMENT

Pour considérer le cas de l'oxyde créé lors de la refusion laser, on peut se demander s'il existe ou non une différence importante entre la sensibilité à la piqûre d'un alliage (type acier inoxydable) passivé en voie humide ou oxydé par voie sèche en condition isotherme.

Peu de travaux ont été consacrés à une comparaison systématique de la sensibilité à la corrosion localisée d'un matériau selon son état de surface. On peut citer principalement les travaux de Z. Szklarska-Smialowska sur le fer pur et le nickel pur [Z. Szklarska-Smialowska, 1986].

Par exemple sur le fer pur après oxydation ménagée (100, 200 ou 300 °C) pour des conditions d'oxydation de longue durée à l'air, un film de magnétite est formé. Comme le montre la Figure 19, il est possible de trouver une relation favorable entre sites de corrosion et épaisseur du film d'oxyde pour des immersions du nickel oxydé en milieu tampon pH 8,4 contenant 0,1 N de NaCl [Z. Szklarska-Smialowska, 1986], [J. Jurek , 1976].

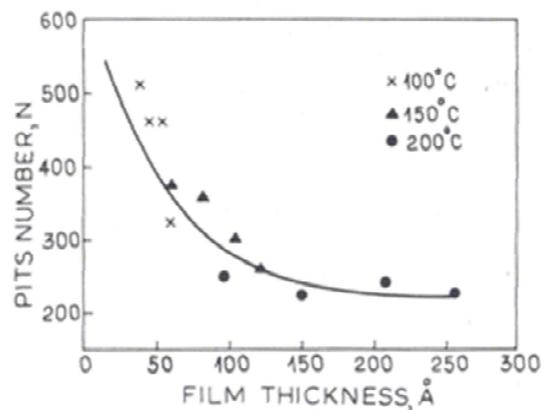


Figure 19 : Relation entre le nombre de sites d'amorçage (piqûres) en milieu tampon borate (pH = 8,4) en présence de 0,1 M NaCl et l'épaisseur du film de magnétite formé par oxydation ménagée du fer à basse température [J. Jurek, 1976]

Dans ce cas, on pourrait donc conclure que l'oxydation du fer pur le protège de la corrosion par piqûres en milieu chloruré légèrement basique.

Par contre pour des oxydations à plus haute température (au-delà de 250°C), on forme une couche en extrême-surface d'hématite qui, pour les mêmes conditions, conduit à une coalescence très rapide d'un grand nombre de piqûres amorcées. Peu d'explications fondées ont été proposées pour expliquer ce phénomène.

Le même type d'analyse a été réalisé pour des échantillons oxydés de Ni pur polarisés en milieu 0,1N Na₂SO₄–0,013 N NaCl avec un pH de 5,8.

Z. Szklarska-Smialowska et H. Oronowka ont montré que, pour les mêmes régimes d'oxydation, régime parabolique à basse température (100 à 250°C) ou régime parabolique au-delà de 250°C, la sensibilité à la piqûration diminuait avec l'épaisseur du film de NiO à basse température tandis qu'elle augmentait pour des épaisseurs plus élevées obtenues à plus hautes températures [Z. Szklarska-Smialowska, 1976], [H. Oronowka, 1976].

De même, sur des aciers inoxydables de type 304, G. Bianchi a montré que le traitement thermique (en oxydation ménagée) pouvait modifier la sensibilité à la piqûration [G. Bianchi, 1972].

Comme le montre la Figure 20, un traitement thermique de vieillissement à 150°C à l'air d'un film d'oxyde préalablement formé à 300°C conduit à des domaines de sensibilité qui diminueraient avec l'accroissement, de l'épaisseur de la couche d'oxyde.

Une des explications proposée, cependant non validée par des analyses chimiques, était de dire que ces traitements thermiques pouvaient transformer la couche obtenue précédemment par oxydation à 300°C, non-stœchiométrique (défaut en oxygène), sensible à la piqûration, en une couche d'oxyde non-stœchiométrique (défaut en métal), peu sensible à la piqûration.

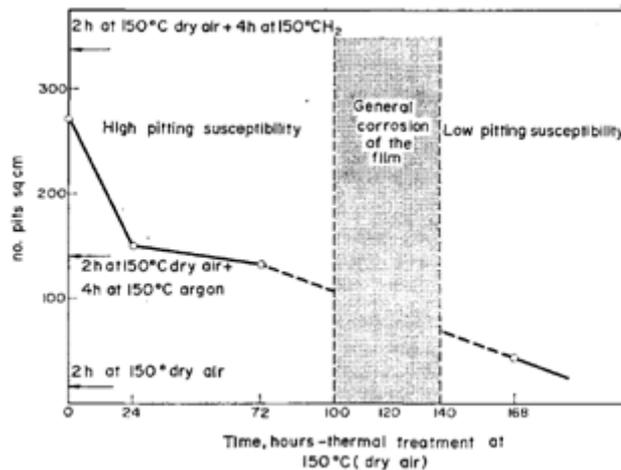


Figure 20 : Effet d'un traitement thermique à 150°C sur un acier inoxydable de type 304 sur la sensibilité à la piqûration dans des solutions éthanoliques glycéринées de AlCl₃ + FeCl + LiCl [G. Bianchi, 1972]

Z. Szklarska-Smialowska pour le Ni [Z. Szklarska-Smialowska, 1986] et G. Bianchi pour les aciers inoxydables 304 [G. Bianchi, 1970] ont tenté de relier leurs observations aux propriétés semi-conductrices des films formés qui vont contrôler le transfert de charge associé à la réaction de réduction cathodique de l'oxygène sur la surface

environnante du site de corrosion.

G. Bianchi explique que les films d'oxyde avec un défaut d'oxygène (conductivité de type n) peuvent créer une des conditions favorables à la germination et au développement de la piqûration. Au contraire, des couches d'oxyde avec un excès d'oxygène stœchiométrique (conductivité de type p) protègent davantage de la piqûration. Cependant ces analyses restent très spéculatives et n'ont pas donné lieu à de récentes investigations.

Mais l'un des facteurs les moins maîtrisés et probablement le plus déterminant est la densité de défauts microscopiques de ces films d'oxydes formés par oxydation thermique (porosité) qui contrôle très probablement la densité de piqûres plus que leurs propriétés de conduction [Z. Szklarska-Smialowska, 1986].

8. CONCLUSIONS

L'analyse de différentes approches de la corrosion localisée, et plus particulièrement la corrosion par piqûres à laquelle est sensible l'acier inoxydable 304L, confirme qu'il est possible de réduire cette sensibilité en ne modifiant que ses propriétés de surface. L'augmentation de la teneur en chrome, en molybdène et en azote, la modification de la densité, de la morphologie et de la composition chimique des inclusions non métalliques, la dissolution de ces précipités, la diminution des hétérogénéités sont autant de facteurs sur lesquels on peut jouer pour modifier la réactivité de la surface de l'acier et lui conférer un meilleur comportement en corrosion.

Les mécanismes d'amorçage des piqûres décrits dans ce chapitre concernent des alliages passivés en voie humide et non oxydés par voie sèche comme dans le cas des traitements de refusion de surface par laser.

D'un point de vue phénoménologique, on peut penser que :

- d'une part, la nature du film de surface sera différente :

- si le matériau est passivé, il sera recouvert de manière continue par un film d'oxyde hydraté, de structure bi-couche (couche interne oxyde de chrome structuré et couche externe d'oxyde de fer hydratée) ;
- si le matériau est oxydé préalablement à son immersion en milieu liquide, la nature du film d'oxyde et son épaisseur vont dépendre des conditions d'oxydation (température, durée, environnement, ..).

- d'autre part, la nature des défauts sera différente :

- si la surface est passivée, on dispose de différents modèles permettant de décrire le transport des ions agressifs à travers le film passif [Sato, Okamoto, MacDonald, ...];
- si la surface est oxydée, des défauts intrinsèques à l'oxyde (pores, fissures, ..) vont probablement jouer un rôle majeur dans la phase d'amorçage de la corrosion, les processus de transport dans le film seront du deuxième ordre. L'aspect adhérence du film d'oxyde sera par ailleurs critique.

CHAPITRE 2 : LE TRAITEMENT DE REFUSION DE SURFACE PAR LASER

1. INTRODUCTION

Depuis les années 1960, le laser pour «*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* » ou amplification de la lumière par émission stimulée de rayonnement, suscite de plus en plus d'intérêt, et, est utilisé dans beaucoup de domaines.

Il existe différents types de lasers, dont le nom est souvent tiré du milieu actif, on distinguera ainsi :

- les lasers à gaz regroupant les lasers à atomes neutres, moléculaires (CO₂), ioniques, excimer.
- Les lasers basés sur l'excitation de solide comme le Nd : YAG, le néodyme, ou le rubis.
- Les lasers à fibres, qui ressemblent aux lasers solides, le milieu amplificateur est une fibre optique dopée avec des ions de terres rares comme l'ytterbium.
- Les lasers à semi-conducteur.

Ces différents types de laser se distinguent par leurs différentes caractéristiques comme la résolution en longueur d'onde d'émission, la directivité du faisceau, la puissance, l'encombrement, le refroidissement, etc...

Une description rapide de l'interaction laser-matière nous permettra de comprendre que, suivant les paramètres du laser, le rayonnement absorbé par le matériau peut agir comme une source de chaleur. Puis, la compréhension des effets thermiques conduira à la détermination du régime de chauffage mis en jeu lors de l'interaction. Ce régime de chauffage contrôlera le traitement de refusion de surface qui sera explicité en détail. Enfin, le laser utilisé dans cette étude sera présenté. Ces différentes caractéristiques nous amèneront à exposer la démarche choisie pour comprendre le lien qui existe entre paramètres du traitement laser, les processus physico/chimiques mis en jeu et le comportement en corrosion du matériau.

2. INTERACTION LASER-MATIERE

Le rayonnement laser est une onde électromagnétique dont l'expression du champ électrique est obtenue grâce à la résolution des équations de Maxwell :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp \left[i\omega \left(t - \frac{n^*}{c} z \right) \right] \quad \text{Équation 18}$$

Il s'agit ici d'une onde qui se propage suivant l'axe z dans un milieu d'indice complexe n^* , avec E_0 , le vecteur directeur du champ, ω , la pulsation de l'onde telle que $\omega = 2\pi c/\lambda$, c, la vitesse de l'onde électromagnétique

dans le vide, λ , la longueur d'onde, et t , le temps.

L'indice du milieu $n^* = n + i k$ où n est l'indice de réfraction et k le coefficient d'extinction.

L'intensité du faisceau $I = E^2$ est importante pour expliquer l'interaction laser matière. Ce qui donne comme expression pour I :

$$I(z) \sim I_0 \exp\left(-2\omega \frac{k}{c} z\right) \quad \text{Équation 19}$$

L'interaction laser-matière est directement liée à l'interaction rayonnement électromagnétique avec la matière dont les propriétés sont la réflexion (spéculaire et diffuse), l'absorption et la transmission. L'intensité d'une onde est régie par l'équation 20 :

$$I_0 = I_r + I_a + I_t \quad \text{Équation 20}$$

I_0 est l'intensité de l'onde incidente, I_r l'intensité de l'onde réfléchie, I_a l'intensité de l'onde absorbée et I_t l'intensité de l'onde transmise.

Ces trois propriétés varient en fonction de nombreux paramètres qui sont liés à la nature du matériau et à ses propriétés physiques. Elles sont aussi fonction de la longueur d'onde et de la polarisation de l'onde électromagnétique. Dans notre cas, les métaux, la transmission est nulle et la réflexion varie avec l'état de surface du matériau.

Dans le cas des traitements de surface par laser, seule l'intensité absorbée joue un rôle. La réflectivité et l'absorptivité sont reliées par l'équation 21, où R est la réflectivité et A l'absorptivité :

$$R = 1 - A \quad \text{Équation 21}$$

Pour des durées d'impulsion supérieures à la picoseconde, le modèle classique de Drüde [P. Drüde, 1922] peut être appliqué pour décrire l'absorption du rayonnement par un métal. Dans ce modèle, le métal est considéré comme étant composé d'un réseau cristallin baigné par un nuage d'électrons de conduction qui se déplacent librement. L'énergie des photons (IR, visible et UV) est du même ordre de grandeur que les transitions électroniques. Ils sont essentiellement absorbés par des électrons de la bande de conduction.

Le retour à l'état d'équilibre se fait par collision électron-électron ou électrons-phonons en un temps très court, de l'ordre de 10^{-14} - 10^{-12} s pour la relaxation électrons-électrons et 10^{-12} - 10^{-10} s pour la relaxation électrons-photons. Ainsi, dans le cas des lasers nano-pulsés, les temps de relaxation sont très courts par rapport au temps d'interaction entre le faisceau laser et la matière (10^{-9} s). Le rayonnement absorbé agit donc comme une source de chaleur sur le matériau. Il apparaît donc primordial de connaître l'absorptivité du matériau et ses propriétés thermo-physiques dès lors que l'on souhaite modéliser les effets thermiques qu'il subit sous l'effet du laser et résoudre ainsi l'équation de la chaleur.

3. LES EFFETS THERMIQUES

Avec des impulsions nanosecondes, le milieu est considéré comme étant à l'équilibre thermodynamique local, car le temps de relaxation est plus court que celui de l'impulsion [N.S. Cannon, 1995]. On peut alors définir une température unique du milieu $T(x, y, z, t)$ calculée en utilisant l'équation de chaleur.

L'équation de la chaleur (équation 22), dans un milieu isotrope et immobile, avec une source de chaleur interne $Q(x, y, z, t)$, est donnée ci-dessous [J. Fourier, 1822] :

$$\rho(T) C_p(T) \frac{\partial T(x,y,z,t)}{\partial t} - \nabla(k(T)\nabla T(x, y, z, t)) = Q(x, y, z, t) \quad \text{Équation 22}$$

Avec :

$\kappa(T)$	Conductivité thermique du matériau [$J.m^{-1}.s^{-1}.K^{-1}$]
$C_p(T)$	Chaleur spécifique [$J.Kg^{-1}.K^{-1}$]
$\rho(T)$	Densité [$Kg.m^{-3}$]

Les valeurs des caractéristiques thermo-physiques de l'acier inoxydable 304L sont données en annexe 1.

Le calcul de longueurs caractéristiques permet de définir le régime de chauffage, ainsi on distingue :

-la longueur de diffusion thermique ou profondeur de pénétration thermique (m), L_{th} :

$$L_{th} = 2 \sqrt{\frac{k \tau}{C_p \rho}} \quad \text{Équation 23}$$

-la longueur d'absorption des photons dans le matériau (m), L_a :

$$L_a = \lambda / (4\pi\beta) \quad \text{Équation 24}$$

Où λ représente la longueur d'onde (en mètre), β le coefficient d'extinction du matériau (sans unité) et τ la durée d'impulsion laser (en seconde).

Si $L_a \ll L_{th}$, alors le chauffage est **surfaccique**. Dans ce régime de chauffage, l'absorption se fait sur des profondeurs faibles (absorption en surface), et le profil de température dans le milieu pendant l'absorption est essentiellement décrit par les propriétés *thermiques* du milieu.

Si $L_a \gg L_{th}$, alors le chauffage est **volumique**. Dans ce régime de chauffage, le profil de température dans le matériau pendant le tir laser est essentiellement décrit par les propriétés *optiques* du milieu, dans la mesure où la diffusion thermique est négligeable à l'échelle de temps considéré (durée d'interaction du laser).

Dans le cas d'un régime de chauffage surfaccique, en considérant des paramètres thermo-physiques constants, un chauffage unidimensionnel et en négligeant les changements de phases, la résolution de l'équation de la chaleur permet de calculer la température atteinte à la surface [A.S. Bransden, 1990] :

$$T_s = 2I/\kappa (D\tau/\pi)^{1/2} \quad \text{Équation 25}$$

D représente la diffusivité thermique en m^2/s , et $I = F/\tau$ où F représente la fluence en J/m^2 .

Ce calcul ne prend pas en compte les enthalpies de changement d'état solide/liquide. La température de surface doit par conséquent être considérée comme surévaluée.

La vitesse de refroidissement Θ (K/s) est alors donnée par :

$$\Theta = T_s / (2\tau) \quad \text{Équation 26}$$

Lorsque l'on irradie des métaux et alliages avec un laser, la montée en température est très rapide, ce qui autorise un grand nombre d'applications. Divers procédés laser sont basés sur cet échauffement : le marquage, la soudure, la découpe, les traitements de surfaces ...

4. LES TRAITEMENTS DE SURFACE PAR LASER

A chaque type de laser est associée une multitude de paramètres : longueur d'onde, cadence, durée de la pulsation, puissance, distribution de l'énergie, taille et cohérence du faisceau,...

Tous ces paramètres peuvent varier dans des gammes importantes : l'exemple de la durée de pulsation est particulièrement approprié avec des temps allant de la milliseconde à la femtoseconde. Suivant les paramètres laser, la physique d'interaction laser-matière sera différente. Les domaines d'applications des lasers sont donc extrêmement variés comme l'illustre la Figure 21.

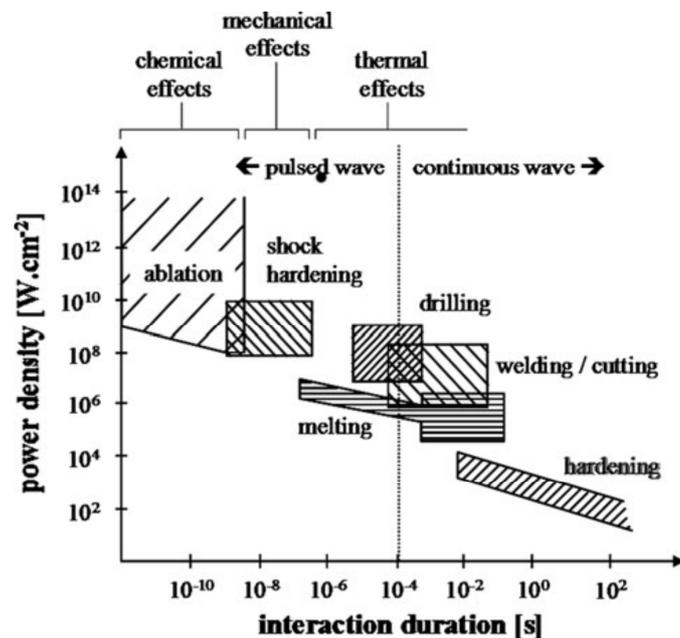


Figure 21 : Relation entre paramètres laser et les différents types de traitements [J.C. Andre, 1992]

Etant données les multiples applications laser, nous allons nous intéresser uniquement au traitement de refusion de surface par laser.

Ce traitement consiste à balayer la surface du matériau avec un laser, ce qui entraîne une brusque montée en température provoquant la fusion quasi instantanée de la surface du matériau. Comme schématisées sur la Figure 22, plusieurs zones existent :

- une fine couche du matériau en surface portée à la fusion (à irradianse suffisante),
- une zone affectée thermiquement immédiatement en dessous de la zone fondue,
- le volume du matériau non affecté par la thermique.

Immédiatement après la montée en température, une solidification ultra-rapide intervient. Les vitesses de

solidification peuvent atteindre jusqu'à 10^{13} K/s.

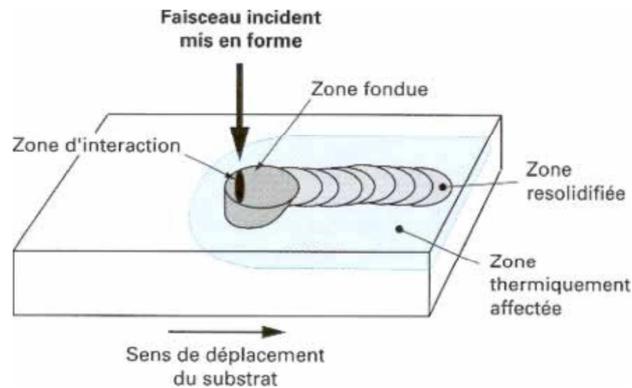


Figure 22 : Schéma du traitement de refusion de surface par laser [P. Laurens, 1996]

Comme l'illustre la Figure 21, la puissance surfacique gouverne l'interaction laser matière et par conséquent le type de traitement laser. Mais il faut distinguer la puissance délivrée par le laser, et la puissance effectivement emmagasinée par le matériau, qui dépend de sa réflectivité. Il est donc important de maîtriser l'état de surface du matériau avant traitement afin d'obtenir des résultats reproductibles et le type de traitement voulu. Ainsi, il est fréquent d'effectuer un traitement de surface de type polissage, grenailage ou sablage avant traitement laser afin de contrôler la quantité d'énergie absorbée par le matériau.

Les conditions extrêmes de montée en température et de trempe sont responsables de plusieurs phénomènes observés à la surface du matériau :

- La modification du rapport des phases ferritique et austénitique

P.H. Chong et al, en utilisant un laser continu Nd : YAG laser à 3 kW, ont réussi à former de la ferrite à partir d'un matériau 304L purement austénitique et ont démontré que la vitesse de balayage influe directement sur la formation et sur la teneur en phase ferritique [P.H. Chong, 2004].

La présence de ferrite réduit la croissance verticale des piqûres [O. Vedat Akgun, 1995]. De plus, le soufre se dissout mieux dans la ferrite ce qui le rend moins disponible pour former des inclusions de sulfure de manganèse néfastes pour la lutte contre la corrosion [Z. Liu, 2006]. Les piqûres peuvent se former à l'interface ferrite/austénite [P.H. Chong, 2004]. Or la ferrite se dissout moins facilement dans une solution de NaCl que l'austénite étant donnée sa plus forte teneur en chrome. La ferrite ne formant pas un réseau continu, la profondeur d'attaque à l'interface ferrite/austénite est réduite, les piqûres sont plus larges mais moins profondes que celles présentes sur le matériau brut. Cet aspect est bénéfique dans la lutte contre la corrosion.

Les vitesses de refroidissement jouent un rôle très important sur le taux de ferrite conservé à température ambiante [O.V Akgun, 1995]. Etant donné les gradients de température dans l'épaisseur du matériau, les vitesses de refroidissement ne sont pas égales dans l'épaisseur de la zone fondue, et les teneurs en ferrite évolueront avec la profondeur dans le matériau. Ainsi, après un traitement avec un laser CO₂ continu à 5 kW, O.V. Akgün et al ont vu des gradients de concentration de ferrite allant de 9,9 vol% dans la partie inférieure de la zone fondue à 4,3 vol% au niveau de la surface (Figure 23) [O.V. Akgun, 1995].

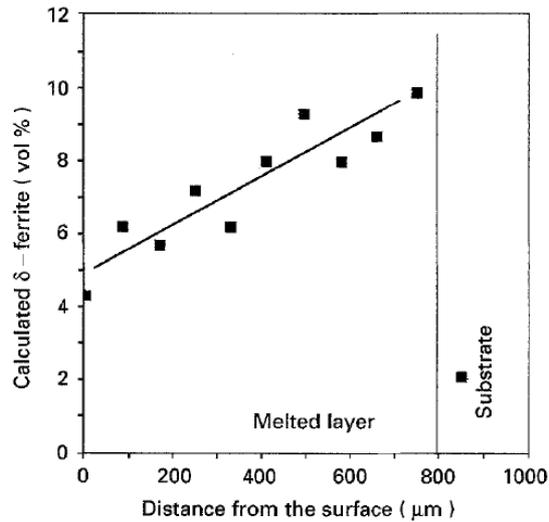


Figure 23 : Evolution de la teneur en ferrite dans la zone fondue [O.V. Akgun, 1995]

- des modifications de microstructure

Lorsque les traitements de refusion de surface sont effectués avec des lasers continus à forte puissance, les zones fondues ont une épaisseur de plusieurs centaines de micromètres, et différentes structures de solidification peuvent prendre place, résultant des vitesses de refroidissement. Généralement, avec ce type de laser, la microstructure est dendritique, comme le montre la Figure 24, obtenue après traitement avec un laser CO₂ continu à 5 kW [A. Conde, 2001].

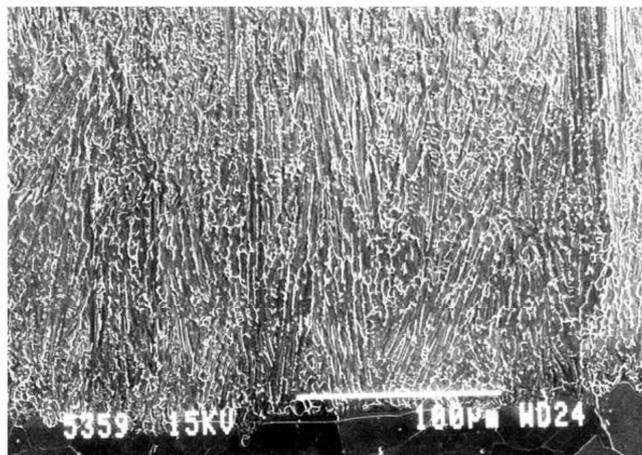


Figure 24 : Micrographie MEB d'une structure dendritique cellulaire après traitement avec un laser CO₂ [A. Conde, 2001]

O.V Akgun [O. Akgun, 1995] a également montré que la structure dendritique croît en suivant la direction des grains du substrat, les dendrites atteignent la surface avec peu de rupture les uns par rapport aux autres, ce qui donne une structure uniformément orientée (Figure 25a). Mais lorsque la profondeur de la zone fondue devient trop grande, par exemple lorsque la vitesse de balayage devient plus faible, la structure devient moins uniforme (Figure 25b).

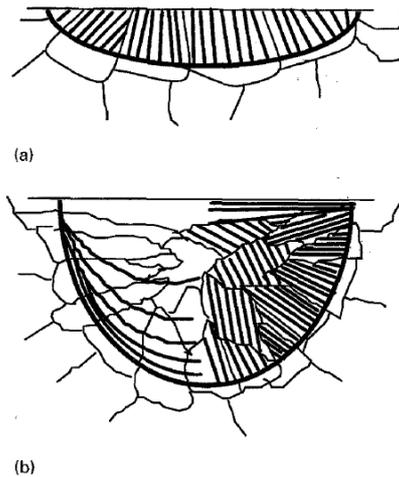


Figure 25 : Schéma du changement de microstructure après traitement laser CO₂ à vitesse rapide (a) et vitesse lente (b) [O. Akgun, 1995]

A la différence des traitements avec des lasers continus à forte puissance, où l'on observe généralement une structure de type cellulaire dendritique avec une importante zone affectée thermiquement, W.L. Xu et al ont observé une croissance à front plan (planar growth) durant la solidification d'un échantillon d'alliage d'aluminium 6013 traité avec un laser excimer à 10 Hz (5,5 J/cm²) [W.L. Xu, 2006]. Pour obtenir ce type de croissance, il faut un gradient de température élevé ainsi qu'une faible vitesse de solidification.

Pour des vitesses de refroidissement très élevées, généralement supérieures à 10¹³K/s, la cristallisation n'a pas le temps de se produire, créant une phase amorphe en surface [Chengyun Cui, 2008].

- un affinement de la taille des grains

D'une manière générale, après traitement laser, la structure de la zone fondue devient plus fine étant données les vitesses de solidification élevées, traduisant de meilleures propriétés physiques et mécaniques. Cet effet est rapporté par plusieurs auteurs lors de traitements avec des lasers de puissance [Chengyun Cui, 2008], [O.V Akgun, 1995] [H. Gleiter, 2000].

- des réorientations cristallines

L'usinage des matériaux conduit à une anisotropie cristallographique (texture très marquée) par suite des rotations différentes des grains, consécutives aux glissements plastiques [J. Philibert, 2002].

Plusieurs auteurs, en traitant l'acier 304L avec un laser continu, ont constaté la disparition de cette texture due à l'usinage ainsi que des réorientations cristallines et des orientations préférentielles de l'austénite. [P.H. Chong, 2004], [S. Yang, 2008]. De même, une réorientation cristalline de la phase austénitique a été observée sur un acier inoxydable 316LS après un traitement laser nanoseconde.

- une modification de la distribution des joints de grains et de leur énergie

Dans le domaine de température allant de 823 K à 1173 K, l'acier inoxydable 304 est sensible à la corrosion intergranulaire. En effet dans cette gamme de températures, des carbures de chrome (Cr_{23}C_6) précipitent au niveau des joints de grains, entraînant un appauvrissement en chrome dans les zones immédiatement environnantes, rendant le matériau vulnérable à la corrosion.

Les carbures de chrome ont des difficultés à précipiter aux joints de grains qui ont un faible indice de coïncidence ($\Sigma < 29$), par exemple ils ne précipitent pas au niveau des joints de macles (joints de grains avec un indice de coïncidence $\Sigma = 3$ pour une structure cubique à face centrée) [R. Stickler, 1963].

Le traitement de surface par refusion laser permet en partie la dissolution de ces carbures de chrome qui ne vont pas avoir le temps de reprécipiter durant la solidification étant données les vitesses de refroidissement ultra rapides [S. Yang, 2008].

Durant cette solidification, des joints de grains à faible indice de coïncidence se forment préférentiellement. Ces types de joints de grains permettent une haute résistance aux glissements, aux fractures, à la corrosion, et à la sensibilisation [T. Watanabe, 1984], [U. Krupp, 2003].

- des modifications de composition chimique par ségrégation et/ou évaporation

Grâce à la forte montée en température, il peut se produire des évaporations préférentielles de certains éléments comme le manganèse [T. Mochizuki, 1991]. Il peut aussi y avoir une migration préférentielle de certains éléments vers la surface. Ce phénomène de ségrégation est basé sur la différence de solubilité des éléments entre la phase solide et la phase liquide. Ainsi, il n'est pas rare que la concentration en chrome augmente en surface pour le traitement laser de l'acier inoxydable 304, comme l'ont montré T.R. Jervis et al. avec un traitement laser excimère ($t = 25$ ns) [T.R. Jervis, 1998]. Ils constatent parallèlement que la teneur en chrome dans le film d'oxyde augmente avec le nombre de tirs laser. De même, l'augmentation de la teneur en chrome dans le film d'oxyde natif a été mise en évidence avec un laser Q-switch Nd : YAG ($1,06 \mu\text{m}$) avec une durée d'interaction de 150 ns et une cadence de tirs de 10 kHz (15 J/cm^2) [P.T. Cotterell, 1983].

- des redistributions d'éléments

T.M. Yue et al ont mis en évidence la disparition d'inclusions et de précipités de carbure de chrome sur un acier inoxydable 316LS après un traitement avec un laser excimer nanoseconde. Lors de la création du bain liquide, il se produit la dissolution de certaines inclusions, précipités et secondes phases, les mouvements de convection assurent un brassage et une redistribution des éléments d'alliage [T.M. Yue, 2001], et durant la solidification de nouveaux composés peuvent se former, comme des composés amorphes de Mn-Si [O.V Akgun, 1995]. Ainsi le manganèse est moins disponible pour former les inclusions néfastes de sulfure de manganèse augmentant par conséquent la résistance du 304L à la corrosion.

- l'incorporation d'éléments lors de traitement

L'incorporation d'azote a été mise en évidence lors de traitement de refusion de surface sous atmosphère contrôlée [U. Kamachi Mudali, 1986]. Plus l'incorporation en azote est importante, meilleure est la résistance de l'acier inoxydable 304 à la corrosion par piqûration, des explications ont déjà été proposées au chap.1 §4.2.

Le traitement de refusion de surface par laser est donc à l'origine de plusieurs types de modifications physico-

chimiques à la surface de l'acier pouvant avoir une influence importante sur la résistance à la corrosion. Les modifications physico-chimiques et leur intensité dépendent des paramètres laser imposés lors du traitement. Le paragraphe suivant présente le laser utilisé dans cette étude.

5. PRESENTATION DU LASER UTILISE DANS L'ETUDE

Les traitements de refusion de surface ont été effectués à l'air ambiant, en utilisant un laser impulsif à fibre dopée Ytterbium IPG à une longueur d'onde de $1,06 \mu\text{m}$. Les caractéristiques du laser sont les suivantes :

- fréquence de 20 kHz
- durée d'impulsion de 140 ns
- puissance maximale de 18,5 W

Le montage utilisé est présenté Figure 26. La tête galvanométrique permet au faisceau laser d'effectuer précisément la trajectoire voulue grâce à deux miroirs dont le déplacement est géré par ordinateur. Ainsi l'échantillon qui reste fixe, tout comme le laser, peut voir sa surface traitée dans son intégralité de façon continue.

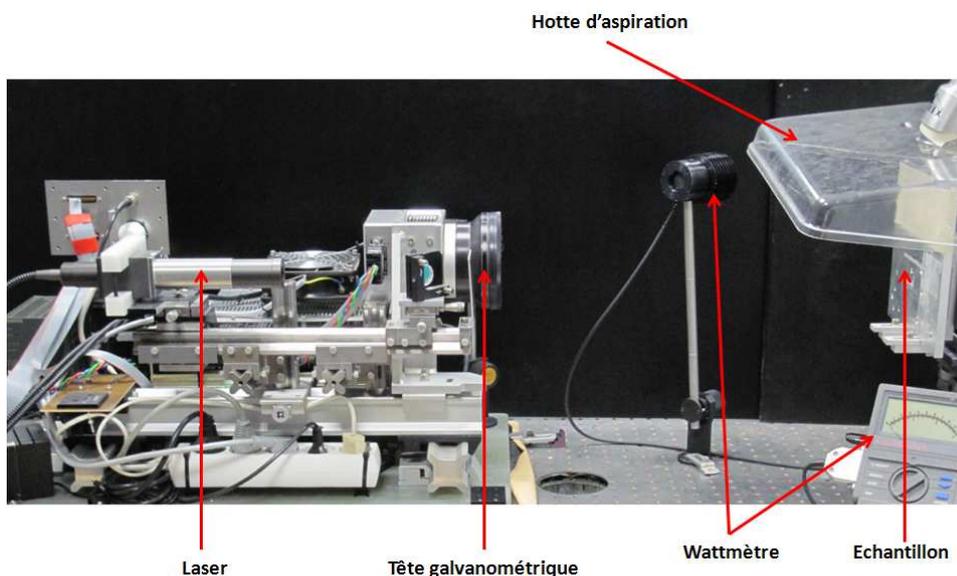


Figure 26 : Présentation du montage expérimental

Avant son utilisation pour traiter les surfaces, le faisceau laser a été caractérisé. Nous avons dans un premier temps cherché à déterminer le plan focal, là où la densité de puissance est maximale. Pour cela, une série d'impacts laser à une puissance de 18,5 W a été réalisée en faisant varier la distance entre la sortie de la tête galvanométrique et un échantillon de 304L (Figure 27). Les images des impacts laser observés à la loupe binoculaire sont présentées dans le Tableau 2.

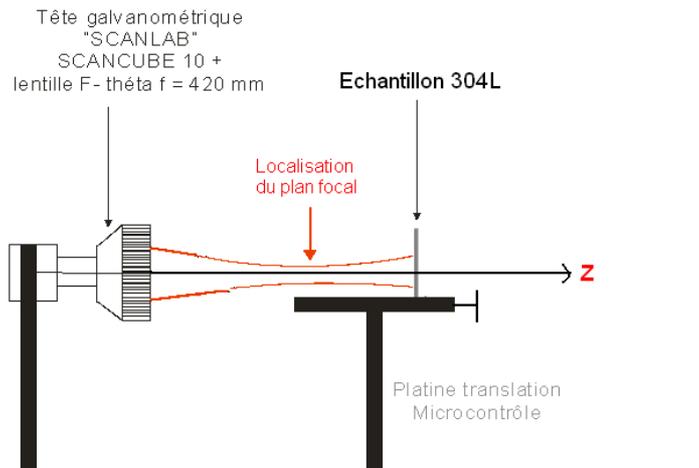


Figure 27 : Représentation de l'expérience permettant de déterminer le plan focal

559mm	560mm	561mm	662mm
563mm	564mm	565mm	566mm
567mm	568mm	569mm	570mm
571mm	572mm	573mm	574mm
575mm	576mm	577mm	578mm

Tableau 2 : Impacts laser réalisés avec une puissance $P = 18,5 \text{ W}$ à différentes distances de la tête galvanométrique et observés au microscope optique

Les traitements de refusion laser ont été effectués à une distance de 568 mm de la sortie de la tête galvanométrique. Cette distance est considérée comme étant la distance focale. En effet, les couronnes des impacts laser sont bien définies pour une distance se situant entre 563 mm et 572 mm de la sortie de la tête galvanométrique et 568 mm correspond au milieu de cette gamme.

Dans un second temps, le faisceau a été caractérisé à l'aide d'une caméra CCD (charge coupling device) permettant de voir le proche infrarouge.

Pour plusieurs puissances, l'évolution de la distribution d'énergie du faisceau laser a été évaluée pour différentes distances en amont et en aval du plan focal. La distribution de l'intensité lumineuse

(proportionnelle à la densité de puissance) suivant les axes x et y est représentée sur la **Figure 28**.

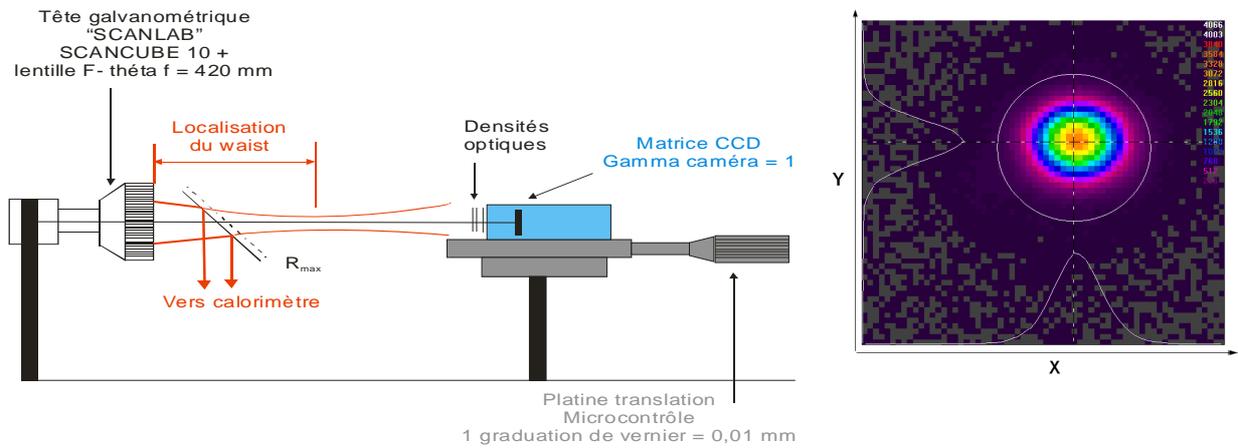


Figure 28 : Schéma du montage utilisé pour caractériser le faisceau à l'aide d'une caméra infrarouge et représentation de la densité de photons correspondant à une mesure

La réponse recueillie par la caméra (intensité lumineuse reçue par chaque pixel de taille définie) est tracée pour la puissance maximale (18,5 W) au plan focal sur la Figure 29. L'intensité lumineuse peut être ajustée par une gaussienne d'équation $I = I_{\max} \exp(-2(r/r_0)^2)$ ou r_0 représente le rayon à $1/e^2$. Le faisceau a donc une distribution gaussienne en énergie (**Figure 28** et **Figure 29**).

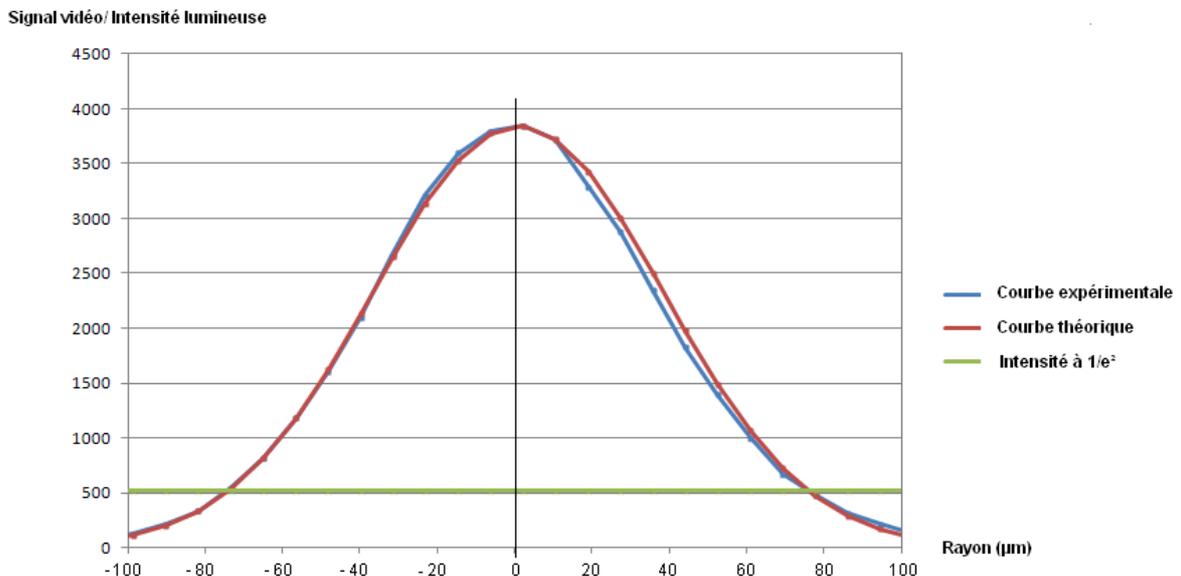


Figure 29 : Evolution de l'intensité lumineuse au plan focal pour la puissance P = 18,5W

Le diamètre est usuellement pris à $1/e^2$ de la hauteur de la gaussienne car cela permet de prendre en compte environ 87 % de sa surface.

Le diamètre du faisceau évolue avec la puissance, il est égal à 142 µm pour une puissance de 5 W et 157 µm pour une puissance de 18,5 W (Figure 30), ces valeurs sont données à $1/e^2$ et la mesure est effectuée au plan focal.

L'évolution du rayon du faisceau en fonction de la distance par rapport au plan focal est donnée Figure 30 à faible et forte puissance.

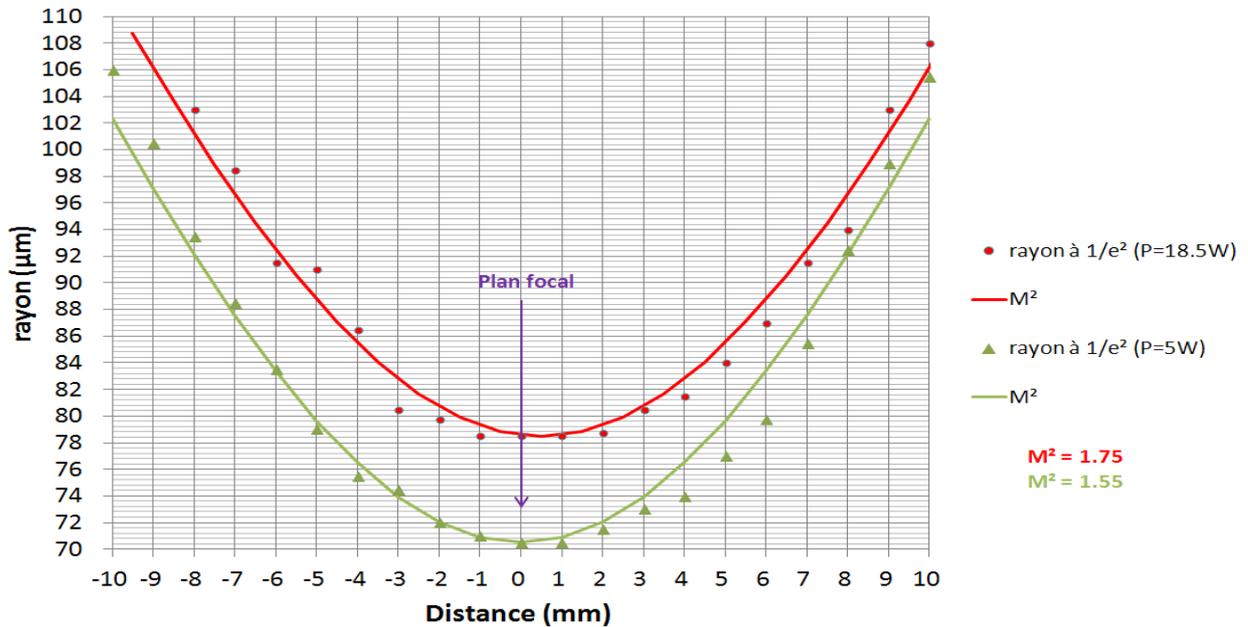


Figure 30 : Evolution de la mesure du rayon avec la distance au plan focal pour différentes puissances. Détermination du M^2

Le facteur M^2 supérieur à 1, mesure la « dégradation » de la qualité du faisceau par rapport au mode fondamental pris comme référence. En d'autres termes, le facteur M^2 donne une mesure de l'écart à la limite théorique de la diffraction.

Le principe de la mesure est simple : il s'agit de mesurer la divergence et le waist w_0 du faisceau considéré, et de comparer la divergence mesurée avec $\lambda/\pi w_0$. Le rapport des deux donne la valeur de M^2 , et on a ainsi un faisceau « M^2 » fois limité par la diffraction.

Techniquement, on a focalisé le faisceau avec une lentille, puis on a mesuré avec la caméra CDD, la taille du rayon w pour différentes positions le long de l'axe z . On obtient des courbes comme celles de la Figure 30, que l'on ajuste avec la formule donnant $w(z)$ incluant M^2 comme paramètre d'ajustement [cours optique ingénieur, OPI].

Etant donnée la forme gaussienne de la distribution d'énergie et donc de l'intensité photonique, le traitement sera inhomogène au sein d'un impact. La température étant directement proportionnelle à l'intensité, la Figure 31 rend évidemment compte de l'évolution de la température avec le rayon de la gaussienne (et donc de l'impact laser). La température T_1 au centre de l'impact, sera plus importante que la température T_2 qui est elle-même plus importante que la température T_3 . Plus le rayon augmente, plus on s'éloigne du centre de l'impact et plus la température diminue.

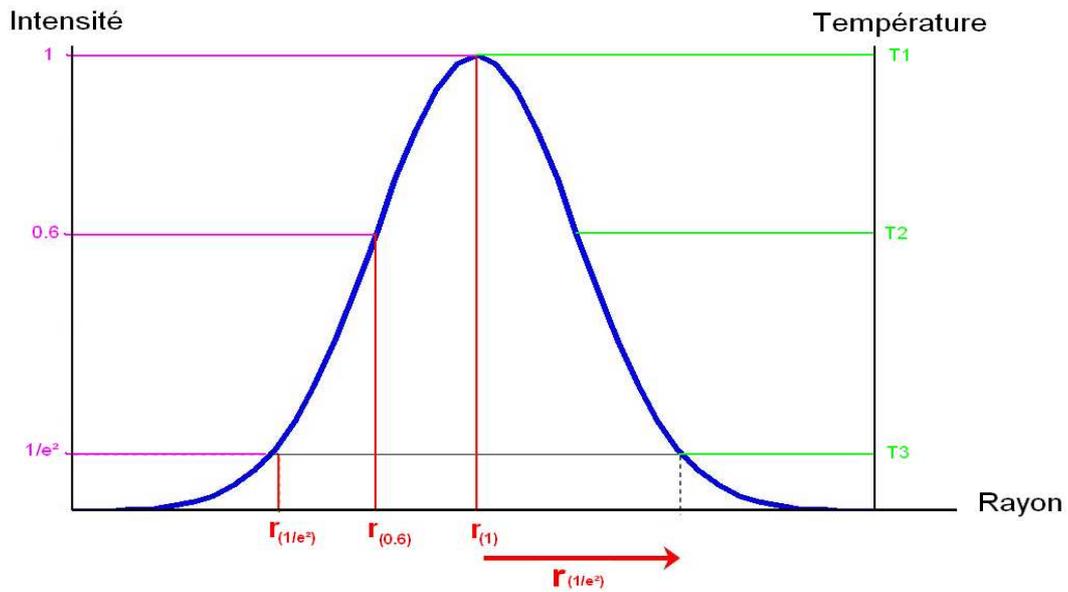


Figure 31 : Relation entre intensité et température pour un impact à distribution gaussienne en énergie

Les profils temporels des impulsions ainsi que les largeurs à mi-hauteur ont aussi été qualifiés à différentes puissances. Les résultats sont donnés à la Figure 32. On constate une augmentation de la durée de l'impulsion lorsque la puissance diminue.

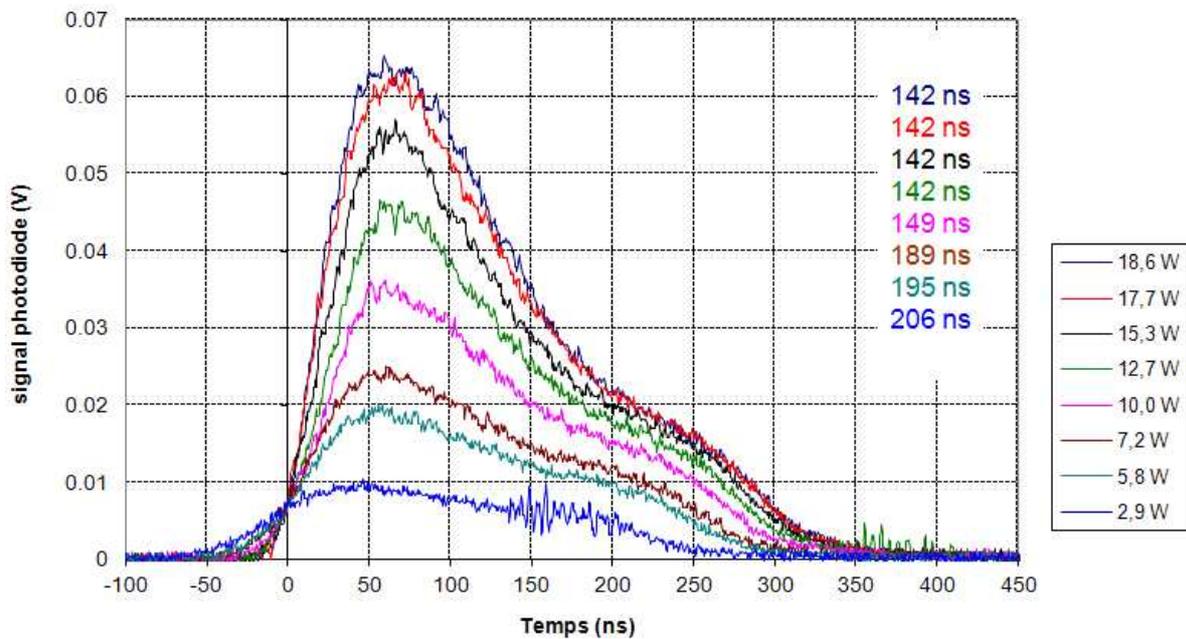


Figure 32 : Profils temporels des impulsions et largeurs à mi-hauteur pour différentes puissances

Connaissant maintenant les caractéristiques du laser utilisé ainsi que les propriétés thermo-physiques du 304L (annexe 1), nous pouvons déterminer la longueur de diffusion thermique L_{th} ainsi que la longueur d'absorption photonique L_a à partir des équations 23 et 24 :

Soit $L_{th} = 1,52 \mu\text{m}$ et $L_a = 0,0042 \mu\text{m}$.

On constate que $L_a \ll L_{th}$, le régime de chauffage est donc surfacique. On peut évaluer la température à l'extrême-surface T_s ainsi que la vitesse de refroidissement Θ à partir des équations 25 et 26.

A puissance maximale ($P = 18,5 \text{ W}$), nous trouvons une température de 27200 K à l'extrême-surface. Les enthalpies de changement d'état solide/liquide n'étant pas prises en compte, cette température doit être considérée comme surévaluée.

Nous trouvons des vitesses de refroidissement Θ de l'ordre de 10^{11} K/s pour une puissance laser maximale.

Il ne faut pas perdre de vue que la puissance délivrée par le laser n'est pas entièrement absorbée par le matériau. L'absorption va dépendre de l'état de surface du matériau, aussi nous avons évalué l'absorption de notre matériau de départ, et l'évolution de l'état de surface avec le nombre de passages du laser.

Sept échantillons ont été préparés avec 1, 2, 3, 5, 10, 50 et 100 passages laser à pleine puissance et au plan focal. Nous avons ensuite réalisé des mesures d'absorption à l'aide du dispositif expérimental présenté Figure 33. Le laser utilisé étant un laser continu de faible puissance, mais avec la même longueur d'onde que celui que nous utilisons dans la suite de l'étude, nous avons utilisé un chopper pour « hacher » le signal à une fréquence précise. Un échantillon de référence correspondant à une absorption de 0 % est placé à la sortie de la sphère intégrante, le signal de réflexion diffuse est recueilli par la photodiode puis associé à une valeur en volt par l'oscilloscope. Le même type de mesure est fait pour chaque échantillon, les résultats sont présentés dans le Tableau 3.

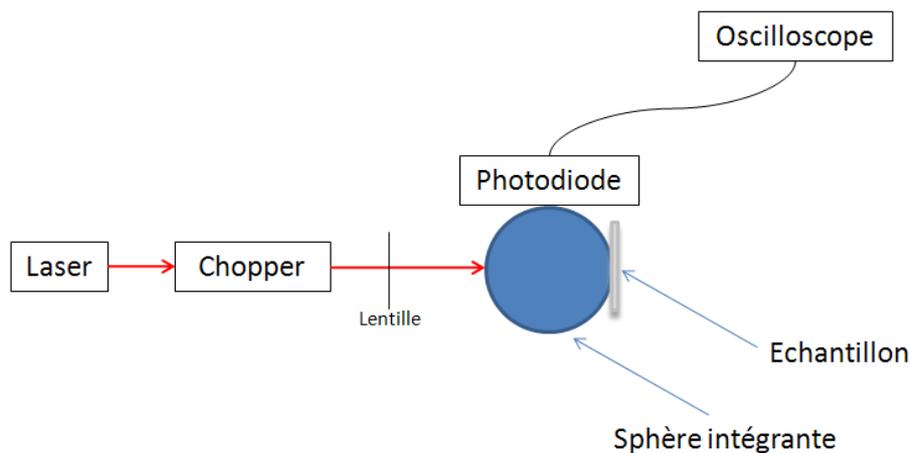


Figure 33 : Dispositif expérimental utilisé pour les mesures d'absorption

Nombre de passages du laser	Réponse en volt	Absorption (%)
Référence	4,8	0
304L Brut	2,7	44
1	3,4	30
2	3,4	30
3	3,4	30
5	3,4	30
10	3,2	33
50	3,1	35
100	3,0	37

Tableau 3 : Valeur de l'absorption de l'acier 304L en fonction du nombre de passages du laser

Dès lors qu'il y a traitement laser (avec 1 passage), la surface de l'échantillon traité laser devient plus clair et plus brillante que celle de l'échantillon brut, l'absorption est donc diminuée. Néanmoins, l'absorption de notre matériau augmente avec le nombre de passages du laser, et donc avec le recouvrement des impacts cela est dû à la formation d'une couche d'oxyde de plus en plus épaisse et de plus en plus foncée. Ainsi, pour les hauts recouvrements, l'énergie absorbée par le matériau sera de plus en plus importante.

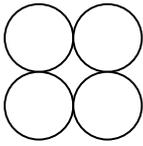
6. LES DIFFERENTS TRAITEMENTS LASER

Nous avons mis en évidence que les paramètres laser influençaient de façon importante le type de traitement (Figure 21).

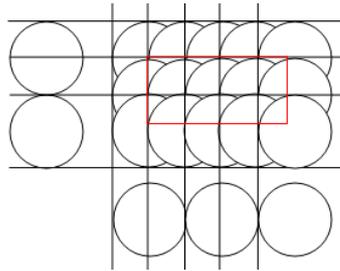
Afin de rester dans le cadre du régime de refusion de surface par laser, nous avons gardé une durée d'impulsion et une fréquence constante. La puissance étant directement reliée à la température de surface du matériau et à la vitesse de refroidissement, nous avons choisi d'étudier l'influence de ce paramètre sur la résistance à la corrosion et sur les différents mécanismes physico-chimiques mis en jeu lors du chauffage. La puissance du laser est déterminée à l'aide d'un calorimètre, avant le traitement laser, puis vérifiée en fin de traitement laser. Comme on peut s'en rendre compte Figure 30 le rayon du laser (à $1/e^2$) diminue lorsque la puissance diminue. Il mesure $78,5 \mu\text{m}$ à $18,5 \text{ W}$ et $71 \mu\text{m}$ à 5 W .

Pour traiter entièrement une surface avec un laser présentant un faisceau gaussien en énergie, et par conséquent avec des impacts circulaires, il est nécessaire que les impacts se recouvrent entre eux, aussi bien horizontalement que verticalement. Il est donc important d'étudier l'influence des différents taux de recouvrement. Le pourcentage de recouvrement est, par conséquent, le second paramètre que nous avons fait varier. Des exemples de différents pourcentages de recouvrement sont donnés Figure 34.

Recouvrement à 0%



Recouvrement à 50%



Recouvrement à 90%

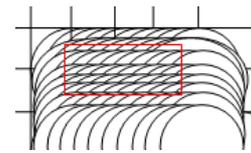


Figure 34 : Schéma de différents pourcentages de recouvrement

Le pourcentage de recouvrement est gouverné par deux paramètres que l'on impose au logiciel qui contrôle la tête galvanométrique :

- La vitesse de balayage V_b :

$$V_b = f \times d \times (100\%)/100 \quad \text{Équation 27}$$

- La distance entre deux lignes de traitement D_l :

$$D_l = d \times (100\%)/100 \quad \text{Équation 28}$$

Où f est la fréquence en Hertz, d le diamètre de la couronne en mètre, % le pourcentage de recouvrement désiré, V_b la vitesse de balayage en m/s, D_l la distance entre deux lignes de traitement en mètre.

La vitesse de balayage V_b et la distance entre deux lignes de traitement D_l sont calculées à partir de la taille de la couronne à 18,5 W, soit 90 μm (flèche noire Figure 35). Nous avons pris le parti de garder cette référence pour l'ensemble des traitements, même si la taille de la couronne diminue avec la puissance, car en dessous de 9 W la couronne n'est plus visible.

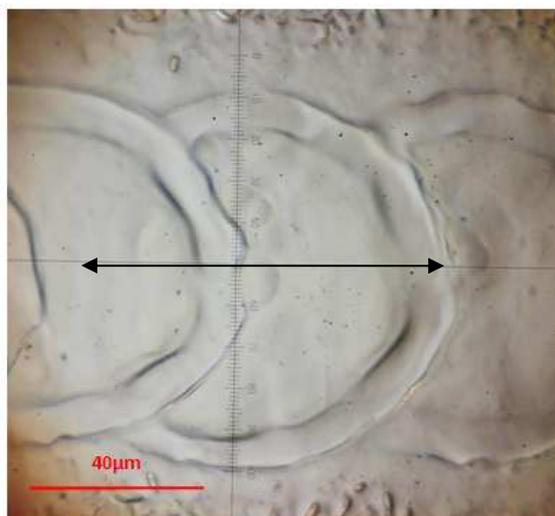


Figure 35 : Observation par microscopie optique d'impacts laser sur l'acier 304L réalisés au plan focal et à une puissance égale à 18,5 W

Le traitement laser se fait donc par balayage du faisceau à la vitesse V_b sous forme de lignes successives et parallèles entre elles. Le sens de balayage alterne entre deux lignes successives espacées de la distance D_l (Figure 36).

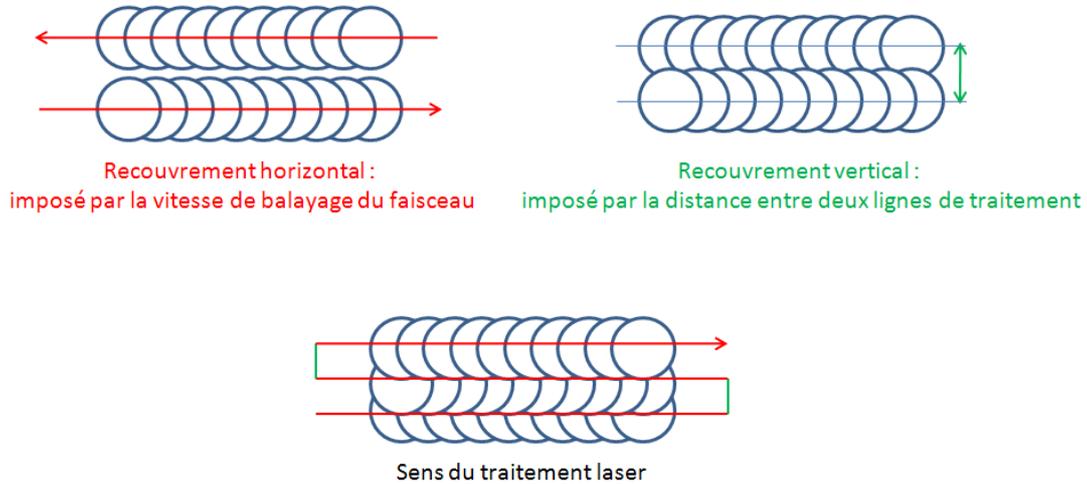


Figure 36 : Schématisation des paramètres influençant les recouvrements horizontal et vertical

Quatre séries de traitement ont été effectuées, chaque série correspondant à une puissance différente. Afin de choisir la valeur des différentes puissances auxquelles nous allons travailler, nous avons placé un échantillon de 304L au plan focal et avons fait des tirs laser en faisant varier la puissance de 18,5 W à 6 W. Les impacts ont ensuite été observés à la loupe binoculaire, les photos caractéristiques sont présentées Figure 37.

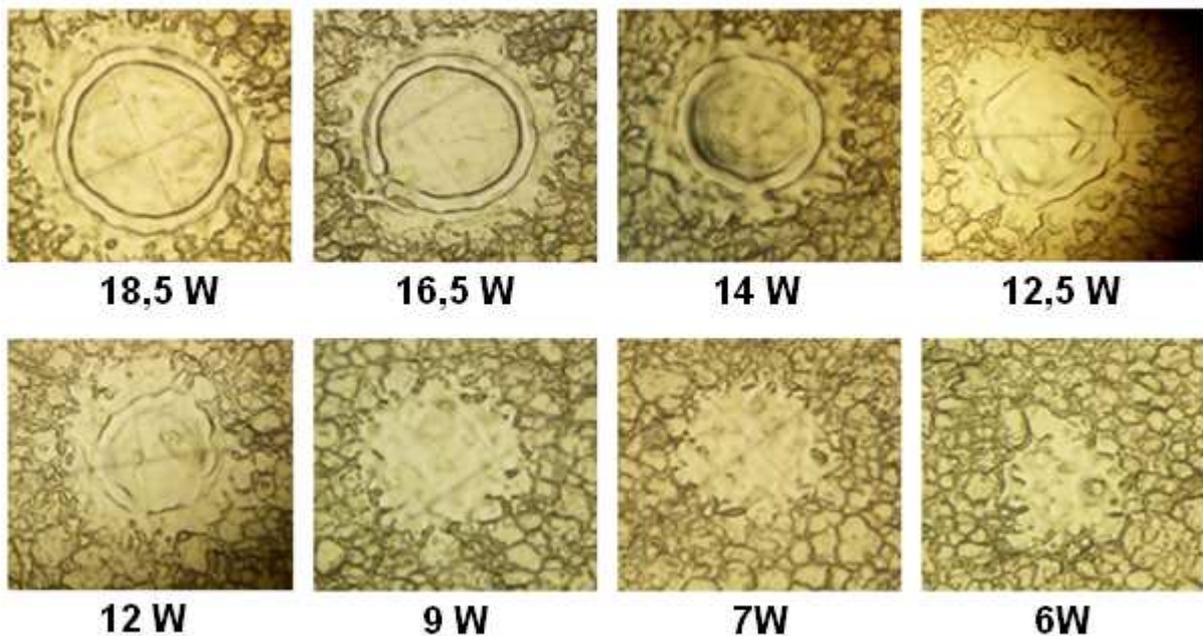


Figure 37 : Impacts laser à différentes puissances observés à la loupe binoculaire

A une puissance de 18,5 W, la température de surface calculée à l'aide de l'équation 25, même si elle est surévaluée est supérieure à la température de vaporisation du 304L. On a donc vaporisation du matériau en surface, une plume de vapeur se forme, et l'éjection de matière se fait avec une certaine énergie cinétique et a pour effet de créer une surpression sur la couche de liquide (Figure 38) [J.M. Jouvard, 2007]. Ce liquide est alors repoussé sur les bords de la zone irradiée et se solidifie quasi instantanément, étant données les vitesses de refroidissement ultra-rapides. Ce phénomène se matérialise par la présence d'un bourrelet en forme de cercle, que l'on aperçoit sur la Figure 37 à partir de 12,5 W.

Ainsi, ce phénomène de vaporisation existe pour des puissances supérieures à 12 W. Avant cette valeur, l'éjection de matière n'est pas visible, et si elle existe, son énergie cinétique n'est pas suffisante pour créer une surpression sur la couche liquide, traduisant la faible importance de l'effet.

Dans la suite de cette étude, et comme introduit précédemment, ce bourrelet sera appelé couronne.

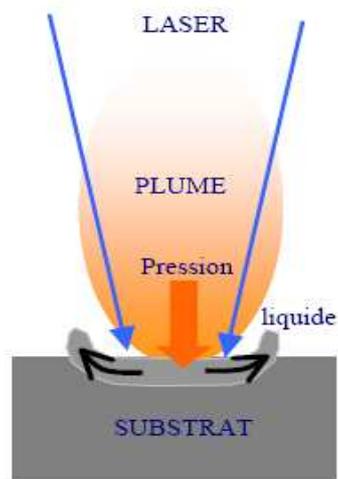


Figure 38 : Schéma de l'action du faisceau laser sur le matériau [J.M. Jouvard, 2007]

A l'intérieur, et autour de cette couronne de 90 μm de diamètre (à 18,5 W) la surface a été fondue, on ne distingue plus les différents grains de matière.

Puis, lorsque la puissance diminue, on constate, à la fois une diminution de la taille de la zone fondue et de la couronne, cette dernière s'estompe peu à peu pour disparaître à 9 W. Cette couronne créée par l'éjection de matière, témoigne d'un régime que l'on appellera ablation. Lors de la disparition de cette couronne (à 9 W), il n'y a plus ablation mais fusion seule.

Nous avons donc choisi de travailler à deux puissances différentes pour chacun de ces deux régimes. La série A correspond à des traitements à une puissance de 18,5 W, la série B à des traitements à une puissance de 14 W, la série C à des traitements à une puissance de 9 W et la série D à des traitements à une puissance de 7 W. Au sein d'une même série, nous avons fait varier le recouvrement de 10 % jusqu'à 90 % par pas de 10 %. Tous les traitements sont répertoriés dans le Tableau 4.

	Puissance	Eclairement	Fluence	Recouvrement des impacts laser								
	(W)	(W/m ²)	(J/m ²)	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%
Série A	18,5	3,4 .10 ¹¹	4,8.10 ⁴	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%
Série B	14	3,2 .10 ¹¹	3,2.10 ⁴	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%
Série C	9,5	2,1 .10 ¹¹	3,0.10 ⁴	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%
Série D	7	1,6 .10 ¹¹	2,2.10 ⁴	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%

Tableau 4 : Tableau récapitulatif des différents traitements effectués³

L'éclairement E (W/m²) correspondant à la densité de puissance, est donné par l'équation 29 :

$$E = P/f\tau S \quad \text{Équation 29}$$

P est la puissance en Watt, f la fréquence en Hertz, τ la durée d'impulsion en seconde et S la surface de l'impact laser calculée pour un rayon pris à $1/e^2$ en mètre.

La fluence ne prend pas en compte la durée d'interaction du faisceau, elle est donnée par l'équation 30 :

$$F = P/fs \quad \text{Équation 30}$$

Les observations des surfaces, réalisées par microscopie optique, pour les différents traitements sont présentées aux Figure 39, Figure 40, Figure 41, et Figure 42. L'échelle est la même pour les quatre figures.

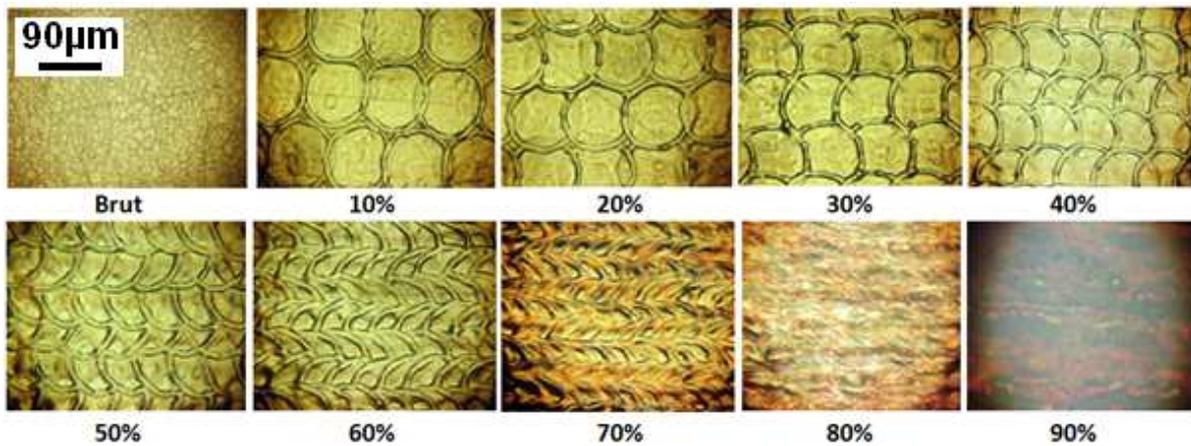


Figure 39 : Observations à la loupe binoculaire des surfaces de la série A (P = 18,5 W)

³ Eclairement et fluence sont calculés à partir d'un rayon égal à 78,5 µm pour la série A et 71 µm pour les séries B, C et D.

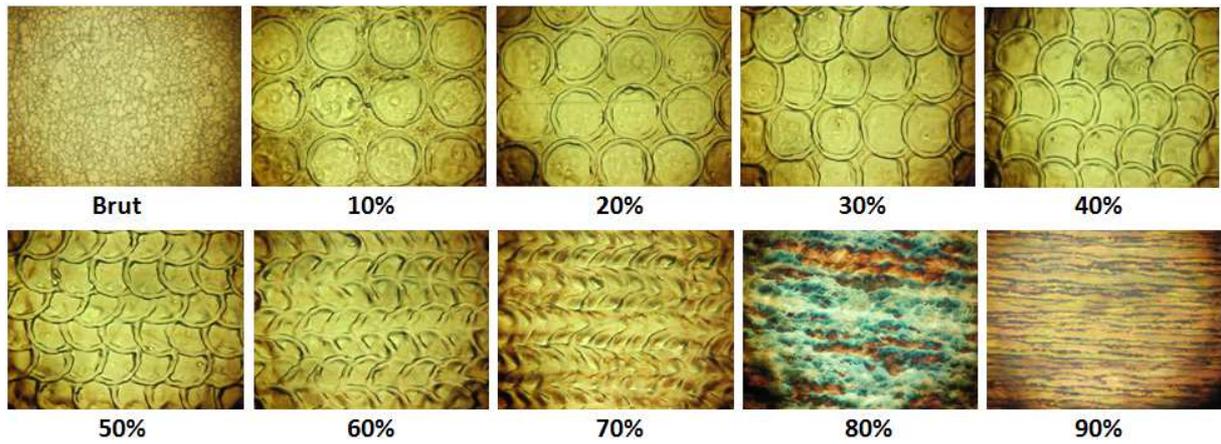


Figure 40 : Observations à la loupe binoculaire des surfaces de la série B (P = 14 W)

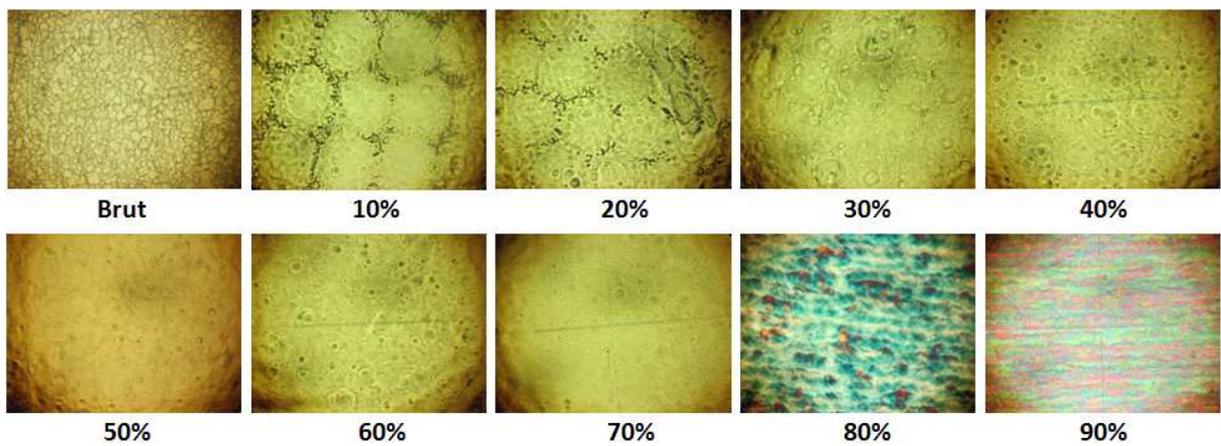


Figure 41 : Observations à la loupe binoculaire des surfaces de la série C (P = 9,5 W)

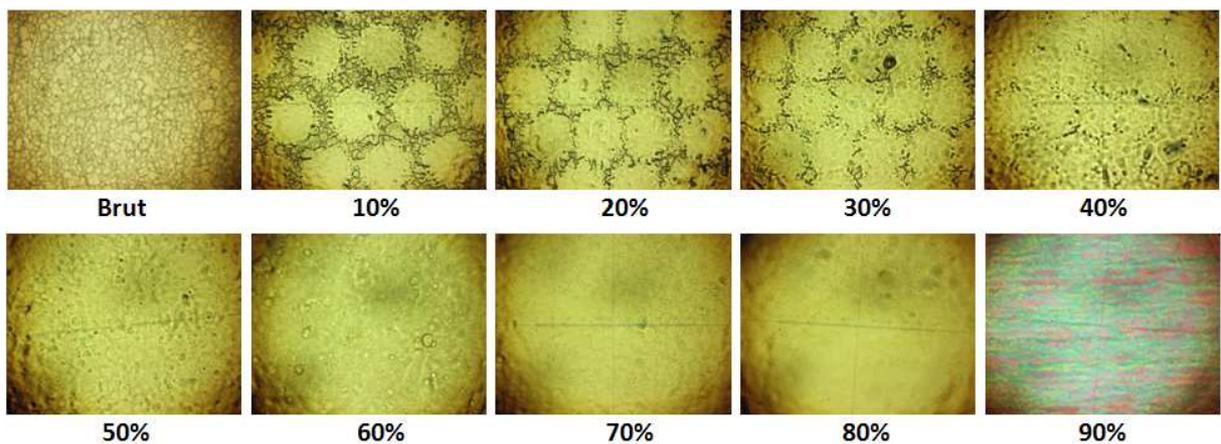


Figure 42 : Observations à la loupe binoculaire des surfaces de la série D (P = 7 W)

Après traitement laser, les grains de matières présents à la surface de l'échantillon de 304L brut ont disparu, la surface a été fondue.

Nous pouvons observer les deux régimes de traitement. Un régime que l'on a qualifié antérieurement

d'ablation pour les séries A et B ; et un régime de fusion pour les séries C et D.

Les surfaces de la série C, correspondant à des traitements avec un recouvrement de 10 et 20 % présentent des zones non fondues. Il en est de même pour les surfaces de la série D traitées avec des recouvrements de 10, 20 et 30 %.

Certaines surfaces sont de différentes couleurs, mettant en évidence une oxydation induite de la surface dans l'air ambiant. Ces différences de couleurs sont le signe de couche d'oxydes de différentes compositions et de différentes épaisseurs.

7. CONCLUSIONS

La physique de l'interaction laser matière a permis de montrer, que pour les durées d'impulsion que nous utilisons (140ns), le rayonnement absorbé agit comme une source de chaleur. L'étude des effets thermiques indique que pour les conditions laser que nous employons, le régime de chauffage est surfacique. Nous pouvons alors définir par calcul analytique une température de surface et une vitesse de refroidissement, qui nous permettent d'affirmer que le type de traitement que nous effectuons est une refusion de surface. Dans nos conditions expérimentales, la montée en température est quasi instantanée et les vitesses de solidification ultra-rapides, cela constitue un des principaux intérêts de la méthode. Dans un souci de maîtrise de la méthode, afin d'en assurer la reproductibilité et de comprendre les différents mécanismes mis en jeu au cours des traitements, nous avons caractérisé notre faisceau laser dont la distribution en énergie est gaussienne, et la détermination des facteurs M^2 nous permet de souligner une bonne qualité de faisceau.

Une étude bibliographique a permis de montrer que ce type de traitement laser est responsable d'un nombre important de modifications physico-chimiques à la surface du matériau pouvant avoir une influence sur la résistance à la corrosion.

Ces modifications physico-chimiques dépendent fortement des paramètres laser imposés lors du traitement, c'est pourquoi nous avons effectué plusieurs traitements laser en faisant varier indépendamment deux paramètres laser : le recouvrement des impacts et la puissance. Nous allons donc caractériser les échantillons après traitement laser, en vue de vérifier si les modifications physico-chimiques attendues ont bien lieu, et d'établir une corrélation entre propriétés de surface et paramètres laser.

CHAPITRE 3 : CORRELATION ENTRE PROPRIETES DE SURFACE ET PARAMETRES LASER

1. INTRODUCTION

Les paramètres laser imposés lors du traitement gouvernent la physique de l'interaction laser-matière et donc les processus physico-chimiques qui entrent en jeu et qui sont responsables de différents phénomènes à la surface du matériau. Des modifications morphologiques, structurales, cristallographiques et chimiques ont lieu simultanément et influent directement sur la résistance à la corrosion.

Dans un premiers temps, il est donc nécessaire de caractériser les échantillons traités afin d'être en mesure de mieux comprendre la relation entre paramètres laser et modifications de surfaces. Dans ce but, des mesures de microrugosité ont été effectuées pour qualifier les variations de la morphologie de surface. L'état métallurgique a été caractérisé à différentes échelles en utilisant plusieurs techniques comme les microscopies électroniques à balayage et en transmission, la diffraction des rayons X. La composition chimique a elle aussi été analysée à différentes échelles à l'aide de spectroscopies à perte d'énergie (MEB-EDX et MET-EDX), et de la spectroscopie à décharge lumineuse, afin de mieux apprécier l'homogénéité du traitement.

2. MODIFICATIONS METALLURGIQUES

2.1. MODIFICATIONS MORPHOLOGIQUES

Shahryari et al. ont démontré l'influence de la rugosité sur la résistance à la corrosion par piqûration pour un acier inoxydable 316LVM [Shahryari, 2008]. L'augmentation de la rugosité entraîne une diminution des potentiels de piqûration, les zones pointues entraînent des craquelures dans le film d'oxyde et les densités de courant au niveau des pointes sont élevées. Néanmoins cette étude est basée sur des rugosités allant de la dizaine de nanomètres à quelques centaines de nanomètres.

De même, D. Landolt écrit que les surfaces lisses résistent généralement mieux à la corrosion, car les micropiles se forment plus difficilement et les produits de corrosion adhèrent moins bien. [D. Landolt, 1993].

La rugosité ayant un impact sur la résistance à la corrosion, nous nous sommes intéressés à ce paramètre.

La morphologie de surface d'un échantillon irradié dépend des paramètres laser imposés lors du traitement. Le taux de recouvrement et la puissance ont un effet sur la rugosité de surface. Ainsi E. Yasa et J.P. Kruth ont étudié leur effet en effectuant des traitements laser nanoseconde, à une cadence de 30 kHz et à une longueur d'onde de 1064 nm sur un acier AISI 1045. L'ensemble des résultats présentés Figure 43 montre que la rugosité diminue avec le taux de recouvrement tandis qu'elle augmente avec la puissance (pump current) [E. Yasa,

2010).

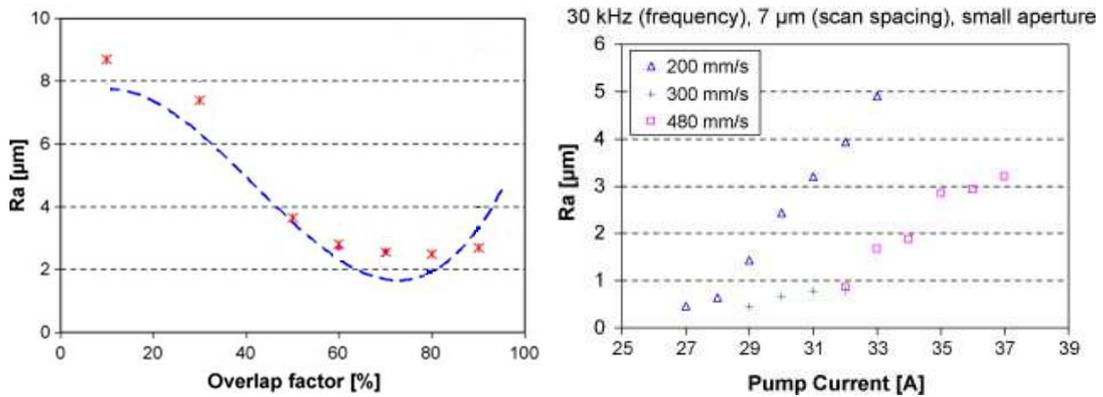


Figure 43 : Effet du recouvrement et de la puissance sur la rugosité de surface [E. Yasa, 2010]

Aussi, dans notre cas, nous nous attendons à une variation de la rugosité après traitement laser. Pour la déterminer, nous avons utilisé un micro-rugosimètre (Nanojura) assisté par le logiciel "MountainsMap Topography" en balayant une surface de 500 μm par 500 μm.

Les séries A et B ainsi que les séries C et D sont assez proches en terme de régime de traitement laser. En effet pour les séries A et B des couronnes traduisant une éjection de matière sont présentes à la surface, elles sont absentes pour les séries C et D pour lesquelles seule la fusion est atteinte. Ainsi, nous avons déterminé uniquement la rugosité des séries A et C dont les profils sont présentés aux Figure 44 et Figure 45. Les résultats concernent la rugosité locale des échantillons.

La valeur de S_a représente la moyenne arithmétique de la valeur absolue de la hauteur des rugosités à l'intérieur de la zone définie. Cette valeur est plus adaptée à l'étude des surfaces que le traditionnel R_a .

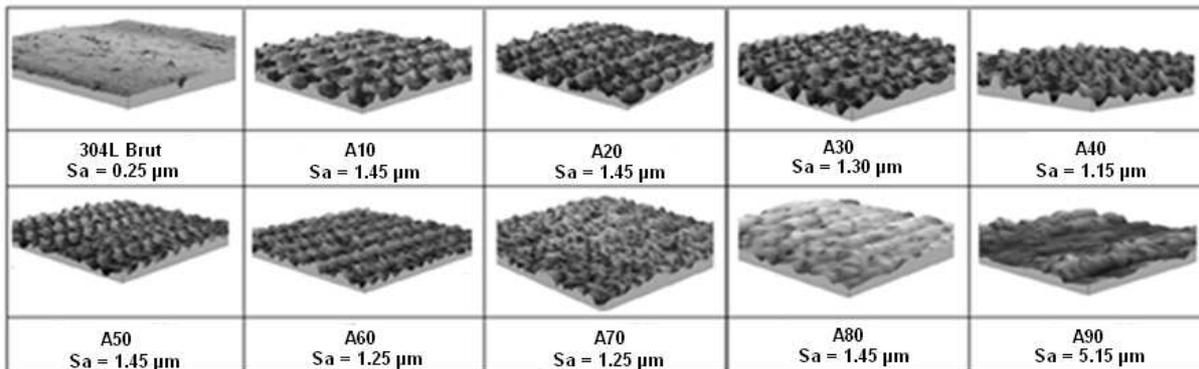


Figure 44 : Profil de rugosité en 3D pour la série A ($P = 18,5 \text{ W}$) et valeur de la rugosité pour chaque échantillon

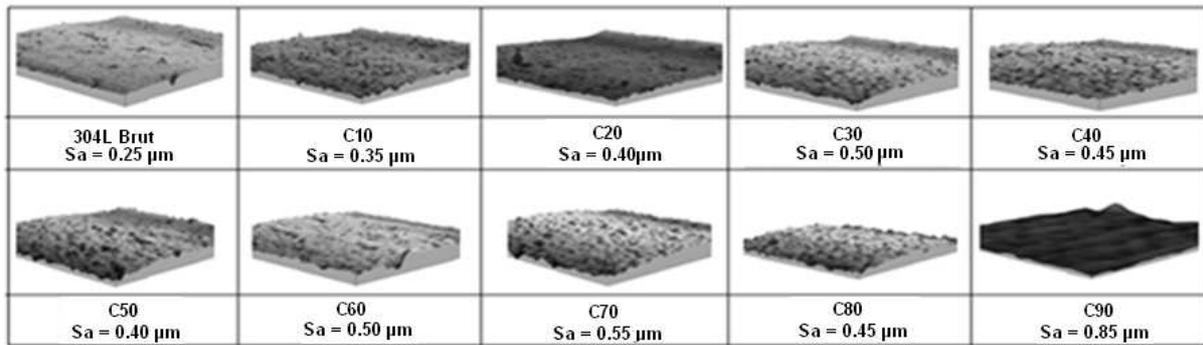


Figure 45 : Profil de rugosité en 3D pour la série C (P = 9,5 W) et valeur de la rugosité pour chaque échantillon

Nous constatons effectivement des variations de rugosité pour les deux séries. Pour la série A, la rugosité de surface est multipliée par un facteur 5 à 6 par rapport à l'échantillon brut, et les valeurs sont sensiblement égales pour les recouvrements de 10 à 80 %. Cette augmentation de la rugosité est due au caractère chaotique de la surface, conséquence des couronnes apparues lors de l'éjection de matière. Le recouvrement 90 %, présente une surface littéralement martelée (étant donné le nombre important d'impacts laser) et une couche d'oxyde pulvérulente, d'où une rugosité de surface beaucoup plus importante.

Pour la série C, la rugosité de surface est multipliée uniquement par un facteur 2 pour les recouvrements allant de 10 % à 80 %. Pour ce type de traitement, moins puissant, il n'y a pas formation de couronnes, la rugosité est par conséquent moindre. Encore une fois, le recouvrement 90 % présente une rugosité différente du reste de la série.

2.2. MODIFICATIONS MICROSTRUCTURALES

2.2.1. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

2.2.1.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Le principe de fonctionnement de cette technique de caractérisation sera peu détaillé puisqu'il s'agit d'une méthode très classique (Annexe 2). Le microscope électronique à balayage (MEB) utilisé dans le cadre de cette étude est un appareil de marque Jéol JSM 7000F équipé d'un canon à émission de champ (FEG). Cet appareil a permis, d'une part, d'étudier la microstructure des alliages avant et après traitement laser et d'autre part d'obtenir des informations sur la chimie grâce à des analyses EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis). Des observations, après des tests de polarisations cycliques, ont aussi été réalisées pour obtenir des informations sur l'adhérence de la couche d'oxyde, sur la taille et la formes des piqûres. Enfin, cet appareil a été utilisé pour

l'étude de la densité inclusionnaire avant et après traitement laser.

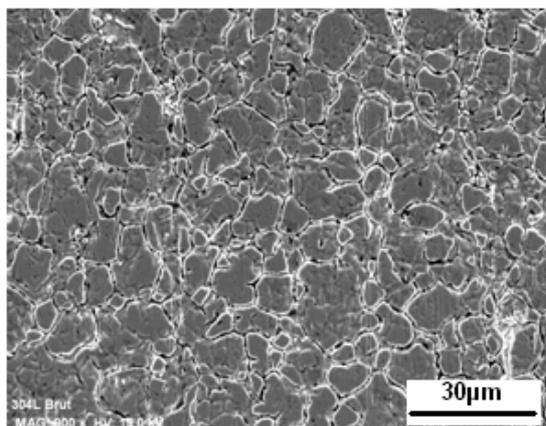
Le système a été utilisé avec un courant de faisceau de 1,1 nA et une tension d'accélération de 15 kV. Dans ces conditions, le volume de la poire d'interaction du faisceau d'électron avec l'échantillon est de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$.

Dans le cas d'observation en section transverse, une préparation métallographique a été effectuée. Après une découpe à la scie circulaire refroidie au moyen d'un jet d'eau, les échantillons ont été enrobés à chaud dans une résine conductrice (Polyfast Struers). Un polissage est ensuite réalisé au papier SiC, pâte diamantée (mécapex PRESI) et suspension acide d'alumine (OPA-STRUERS) jusqu'à une finition $1/10 \mu\text{m}$. Enfin, les carbures de chrome présents au niveau des joints de grains, sont dissous grâce à une attaque à l'acide oxalique. Cette attaque consiste à plonger l'échantillon dans une solution d'acide oxalique à 10 % massique et à appliquer une différence de potentiel de 5 V à l'aide d'un générateur de courant (200 mA) pendant 30 secondes après dégagement gazeux.

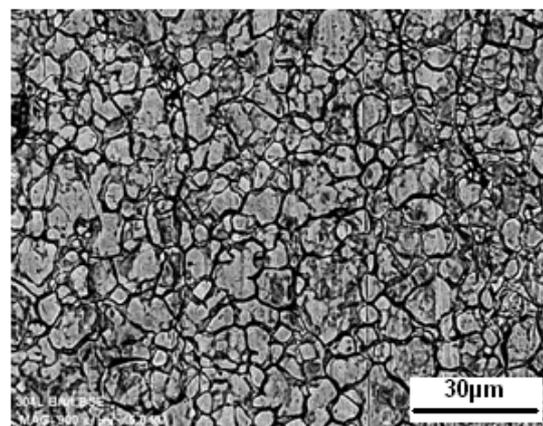
Pour les observations surfaciques, avant et après traitement laser, aucune préparation de surface n'a été effectuée.

2.2.1.2. OBSERVATIONS DES SURFACES

La surface de l'acier inoxydable 304L Brut est constituée de différents grains de matière de quelques micromètres que l'on peut aisément voir à la Figure 46. Cette tôle d'acier, directement sortie d'usine, a subi un traitement de parachèvement de type attaque acide pour révéler les grains aussi distinctement.



304L Brut (électrons secondaires)



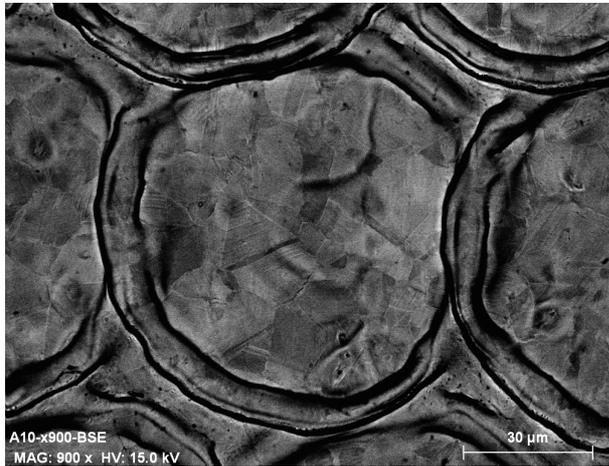
304L Brut (électrons rétrodiffusés)

Figure 46 : Micrographies MEB surfaciques du 304L Brut

La Figure 47 présente les observations des surfaces des échantillons traités laser avec un taux de recouvrement égal à 10 %. Ces images sont obtenues par microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés. Pour les série A et B, l'impact laser est matérialisé par un bourrelet circulaire en forme de couronne dont la formation a déjà été expliquée au chap.2 §6. Ce phénomène n'a pas lieu pour les séries C et

D.

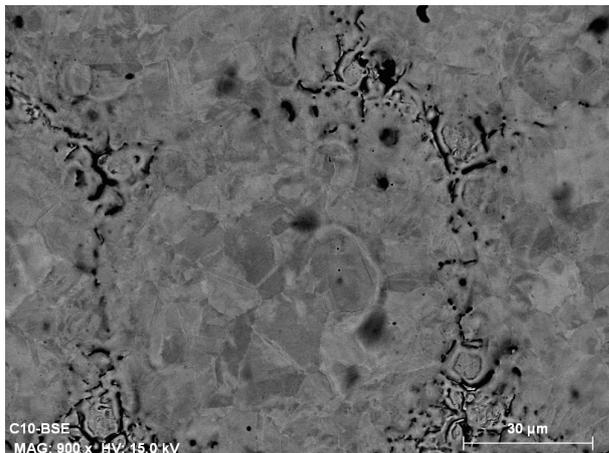
Au niveau de l'impact laser, la surface est homogénéisée, on distingue des zones parfaitement cristallisées, avec des grains bien dessinés, et cela indépendamment de la puissance de traitement, hormis peut-être pour la série D. A ce faible recouvrement des zones restent non traitées, et sont d'autant plus grandes que la puissance de traitement est faible (Figure 47).



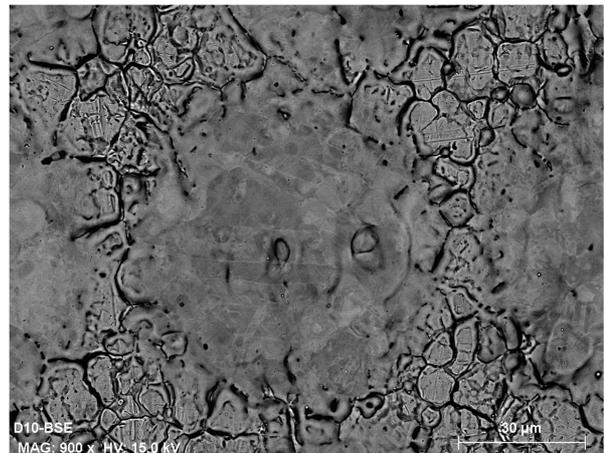
Série A (P = 18,5 W) Recouvrement = 10 %



Série B (P = 14 W) Recouvrement = 10 %



Série C (P = 9,5 W) Recouvrement = 10 %



Série D (P = 7 W) Recouvrement = 10 %

Figure 47 : Micrographies MEB surfaciques des traitements laser A10, B10, C10 et D10 (mode électrons rétrodiffusés)

La taille de grains dépend des vitesses de solidification. S'il y a distribution des vitesses de solidification à la surface alors il y aura des différences dans la morphologie des grains [C. Cui, 2008].

Des différences de microstructure ont déjà été observées au sein d'un impact laser pour les conditions expérimentales suivantes : éclairage : $1,93 \cdot 10^9 \text{ W/m}^2$, $\lambda = 1064 \text{ nm}$, distribution gaussienne en énergie, durée d'impulsion 15 ms, rayon du faisceau 142 μm [C. Cui, 2008]. Dans ces conditions, il existe un important gradient de température entre le centre et le bord de l'impact laser. Au centre de l'impact, la vitesse de

solidification est très élevée, il en résulte des phénomènes de surfusion importants. Or, plus la surfusion est importante, plus le taux de nucléation est important et la croissance des cristaux est gênée par la croissance de leurs propres voisins, ce qui se traduit par la formation de grains fins. Il se produit le phénomène inverse au niveau des bords de l'impact, et impliquant des tailles de grain plus importantes.

Néanmoins, dans notre cas, la durée d'interaction laser-matière est bien plus courte et la taille du faisceau laser diminuée par deux, gradient thermique et vitesse de solidification seront différents, aussi nous ne constatons aucune différence de morphologie de microstructure au sein de l'impact (Figure 47). Seules des différences minimales de composition ont été remarquées grâce à des analyses EDX (semi-quantifiées) effectuées au centre de l'impact, sur les bords au niveau de la couronne et à mi chemin entre le bord et le centre. Les résultats sont présentés Figure 48 et Tableau 5, compte tenu des écarts-types, on ne constate pas de variation majeure de teneur des différents éléments, du bord vers le centre de l'impact laser.

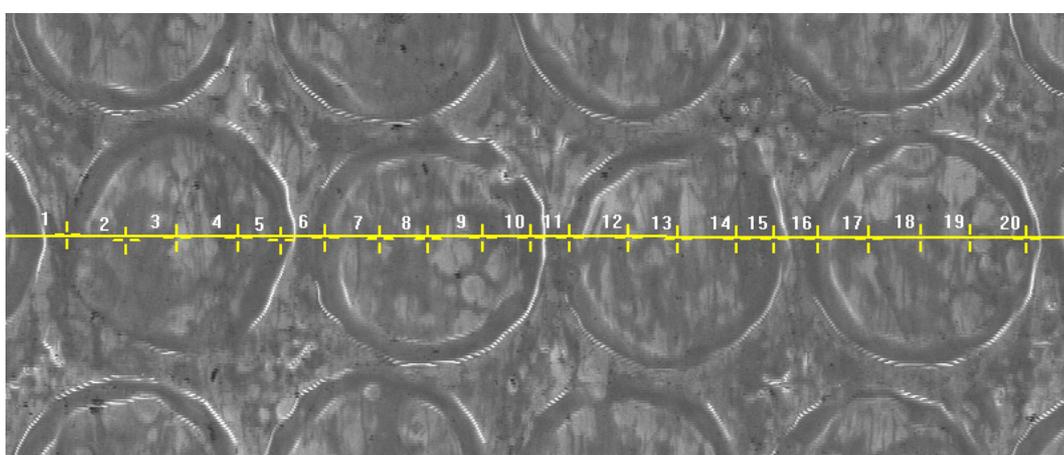
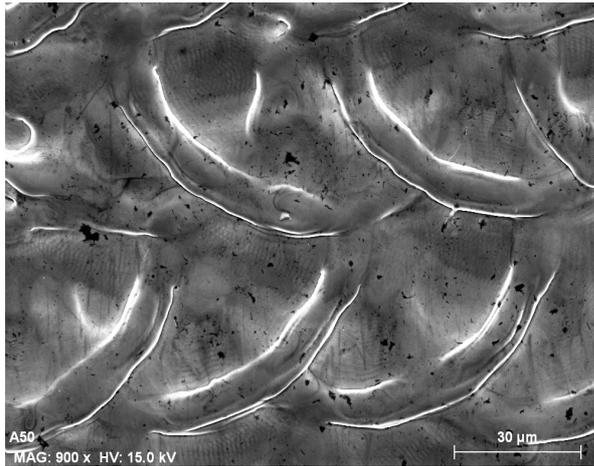


Figure 48 : Représentation des différentes zones analysées par EDX réalisées sur l'échantillon B10

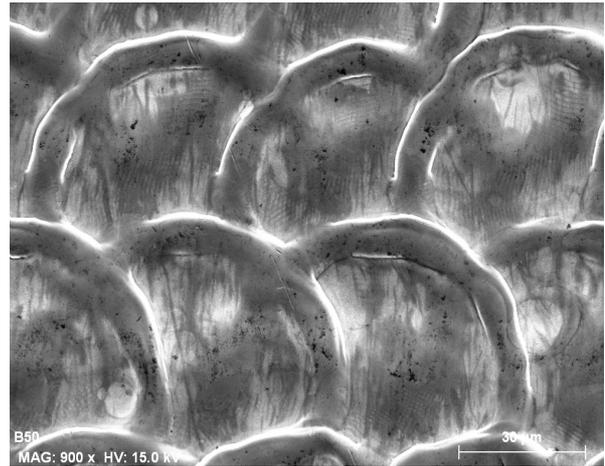
	Centre		r/2		Couronne	
	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type
Cr	14,45	0,22	17,32	0,43	16,98	0,25
Fe	71,85	0,15	72,15	0,52	72,61	0,39
Ni	8,35	0,24	8,34	0,13	8,48	0,23
Mn	1,96	0,14	1,78	0,16	1,53	0,04
Si	0,26	0,03	0,29	0,03	0,25	0,02
S	0,14	0,02	0,13	0,04	0,14	0,05

Tableau 5 : Résultats des analyses de composition chimique par EDX réalisées sur l'échantillon B10

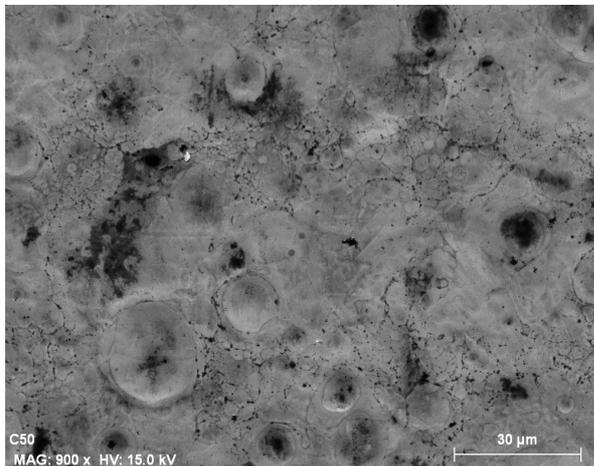
La Figure 49 donne des informations topographiques de l'état de surface des échantillons traités laser avec un taux de recouvrement égal à 50 %. La surface des séries A, B et C est traitée de façon homogène, on notera cependant la présence de « cratères » pour le traitement de la série C (P = 9,5 W) ; ces cratères sont peut-être formés par des gouttes qui retombent sur la surfaces. La surface de l'échantillon D50 présente toujours des zones non traitées. Les « taches noires » que l'on peut apercevoir sur les clichés, après analyses EDX, ne présentent pas de composition différente par rapport au reste de la surface. (Les résultats de l'analyse EDX sont donnés annexe 3)



Série A (P = 18,5 W) Recouvrement = 50 %



Série B (P = 14 W) Recouvrement = 50 %



Série C (P = 9,5 W) Recouvrement = 50 %

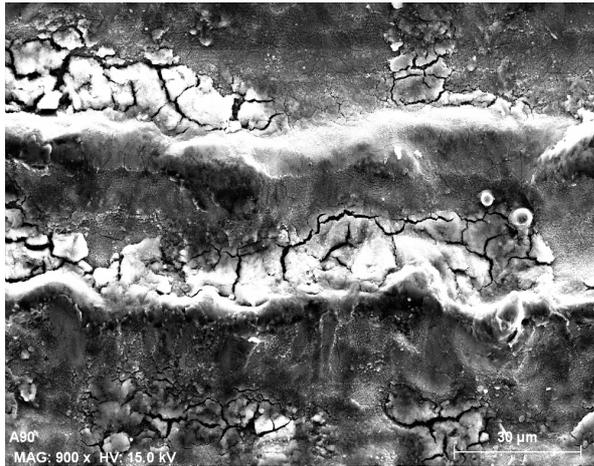


Série D (P = 7 W) Recouvrement = 50 %

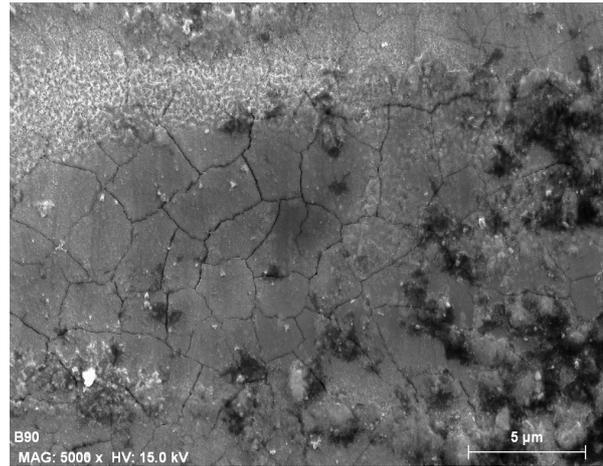
Figure 49 : Micrographies MEB superficielles des traitements laser A50, B50, C50 et D50

(mode électrons secondaires)

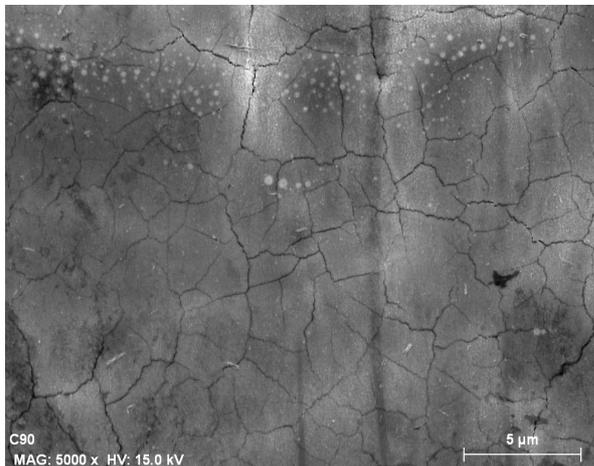
Enfin, lorsque le taux de recouvrement est trop élevé, on ne distingue plus le chevauchement des impacts laser, même aux plus hautes puissances. La surface est littéralement martelée, on ne distingue plus qu'une épaisse couche d'oxyde dotée de fissures et craquelures en nombre important (Figure 50).



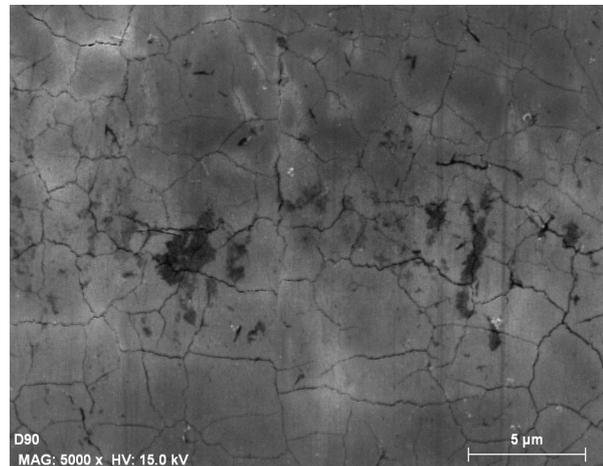
Série A (P = 18,5 W) Recouvrement = 90 %



Série B (P = 14 W) Recouvrement = 90 %



Série C (P = 9,5 W) Recouvrement = 90 %



Série D (P = 7 W) Recouvrement = 90 %

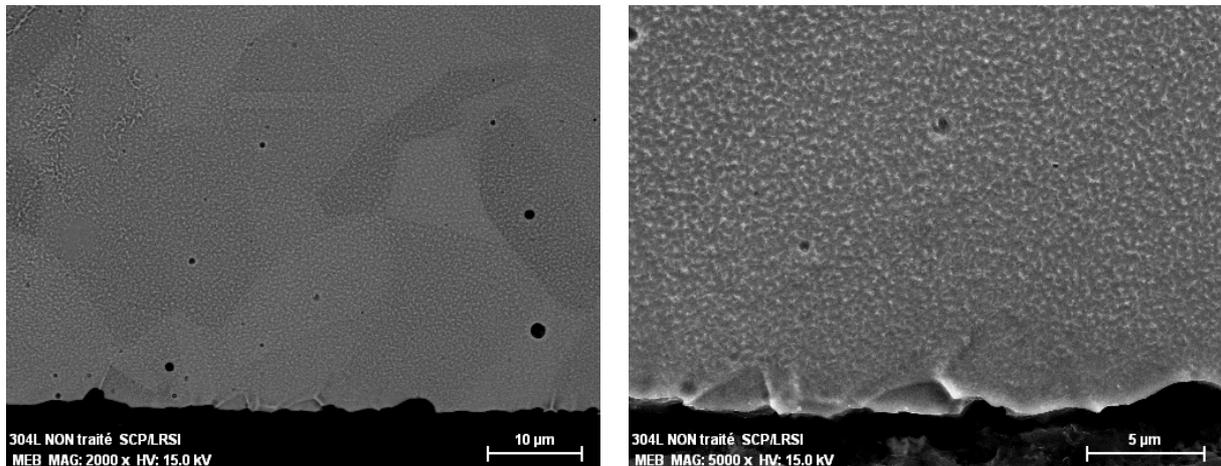
**Figure 50 : Micrographies MEB superficielles des traitements laser A90, B90, C90 et D90
(mode électrons secondaires)**

2.2.1.3. OBSERVATIONS EN COUPE TRANSVERSALE

L'objectif de cette étude est de caractériser la zone thermiquement affectée et la morphologie de l'extrême-surface résultante.

La surface de l'acier inoxydable 304L brut est chaotique, acérée et présente des « pointes » saillantes et

tranchantes qui affleurent. On peut observer des grains débouchant du cœur du matériau vers la surface (Figure 51).



Coupe transversale 304L Brut
(électrons rétrodiffusés)

Coupe transversale 304L Brut
(électrons secondaires)

Figure 51 : Coupes transversales de l'acier inoxydable 304L Brut

Après avoir observé la microstructure de l'acier inoxydable 304L brut, nous allons nous intéresser aux échantillons traités au laser. Dans le cas des traitements laser, le flux de chaleur détermine les conditions locales de solidification, à savoir, la vitesse de déplacement de l'interface solide/liquide et les gradients thermiques.

Des vitesses de solidification élevées, associées à des vitesses de déplacement de l'interface solide/liquide, s'accompagnent de différents effets, entre autres ceux liés à la perte d'équilibre local à l'interface ou à des transitions morphologiques de la structure [W. Kurz, 1991].

Il faut donc prendre en compte des déviations par rapport à l'équilibre (surfusion, sursaturation). Le liquide se solidifiant de manière épitaxiale à partir de son propre substrat, il n'y a généralement pas de barrière de germination à franchir [W. Kurz, 1991].

Différents modes de solidification peuvent avoir lieu, plan, cellulaire, dendritique cellulaire, dendritique colonnaire, équiaxe... Ces modes de solidification sont fonction du gradient de température et de la vitesse d'avance de l'interface solide liquide [M. das Neves, 2010].

Ainsi, il existe des diagrammes établissant le lien entre morphologie de microstructure, vitesse de solidification (R) et gradient thermique (G), deux exemples sont donnés Figure 52 et Figure 53.

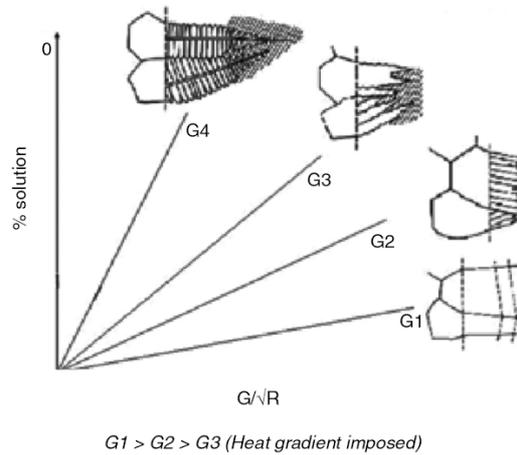


Figure 52 : Dépendance de la morphologie de microstructure avec la vitesse de solidification et le gradient thermique [M. das Neves, 2010]

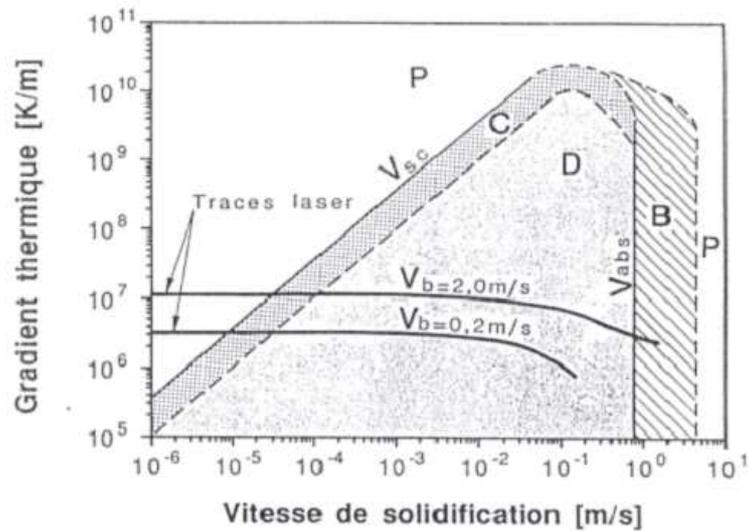


Figure 53 : Diagramme corrélant la morphologie du front de solidification et le gradient thermique pour deux vitesses de balayage laser continu sur Al-2Fe [%pds] [W. Kurz, 1991]

Sur la Figure 53, P indique la structure sans précipité, C les cellules, D les dendrites et B les bandes.

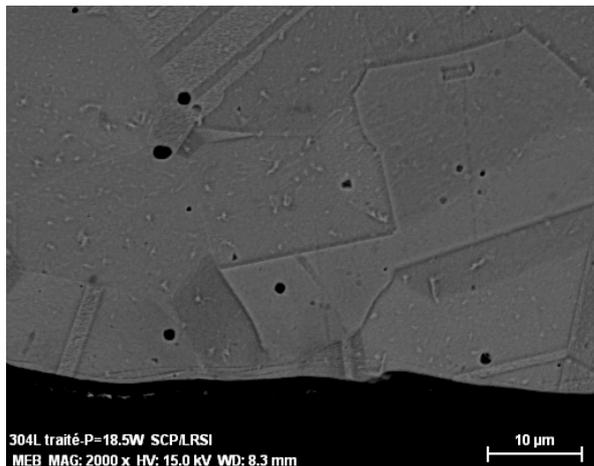
Dans le cadre de notre étude, dès lors qu'un traitement laser est effectué, la surface présente un aspect beaucoup plus lisse et arrondi (Figure 54) que notre acier de référence (Figure 51).

Des « taches » noires sont visibles au sein de l'acier, les observations en électrons secondaires et des analyses EDX, indiquent qu'elles correspondent à des trous. On peut penser à la dissolution de précipités lors de l'attaque acide. Ce type d'observations a déjà été rapporté par E. Chikarakara [E. Chikarakara, 2011] (Figure 55).

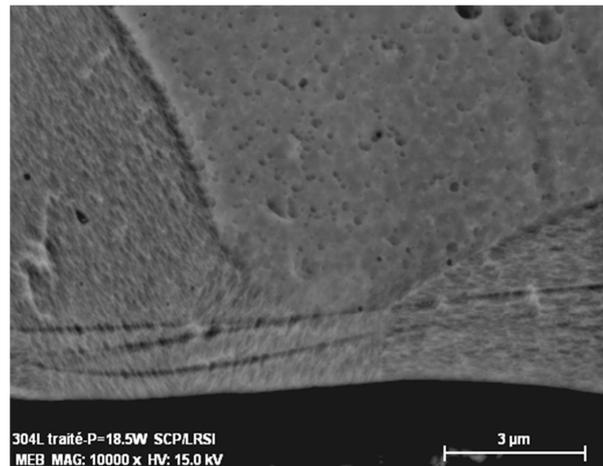
Pour tous les traitements des séries A, B et C, on pourra remarquer une « ligne » quasi continue, qui suit la surface des échantillons. Cette démarcation se situe entre 1 et 3 μm de la surface et correspond typiquement aux grandeurs caractéristiques des zones affectée lors du traitement laser. En effet, la longueur de diffusion

thermique calculée dans nos conditions, à partir de l'équation 23, est d'environ 1,5 μm . Il est fort probable que cette démarcation matérialise la frontière entre zone fondue et zone affectée thermiquement. Pour la série D, à faible puissance, elle n'est pas observée.

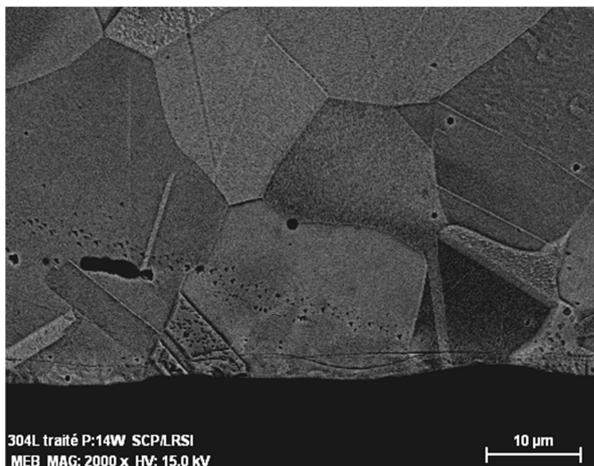
Les sections transverses ayant subi une attaque acide avant observation, on peut supposer une dissolution préférentielle au niveau de cette démarcation qui est traversée de part en part par des grains continus entre l'extrême-surface et le reste du matériau. De façon régulière, ces démarcations se superposent, sans doute au niveau de zones de recouvrement.



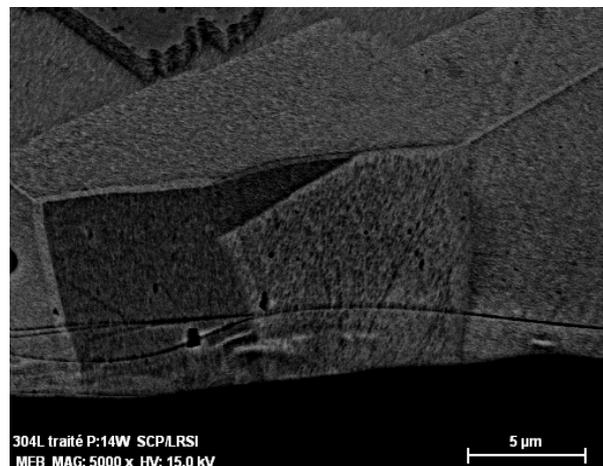
Série A (P = 18,5 W) Recouvrement = 50 % (SE)



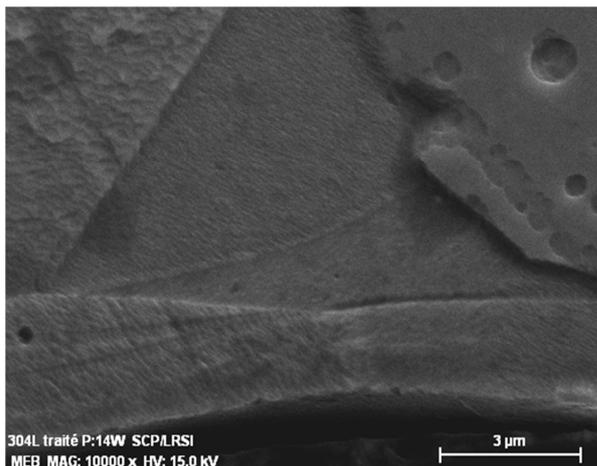
Série A (P = 18,5 W) Recouvrement = 50 % (BSE)



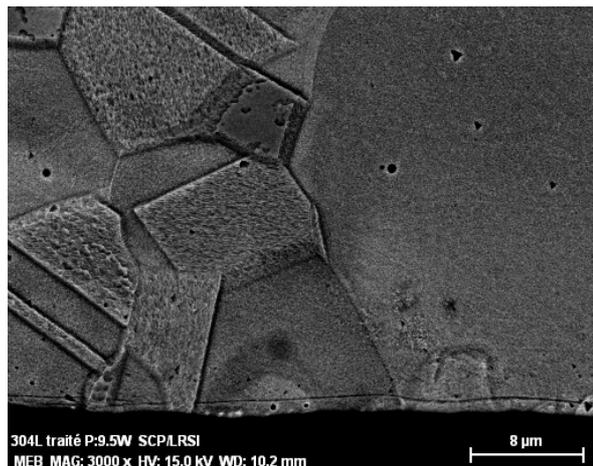
Série B (P = 14 W) Recouvrement = 50 % (BSE)



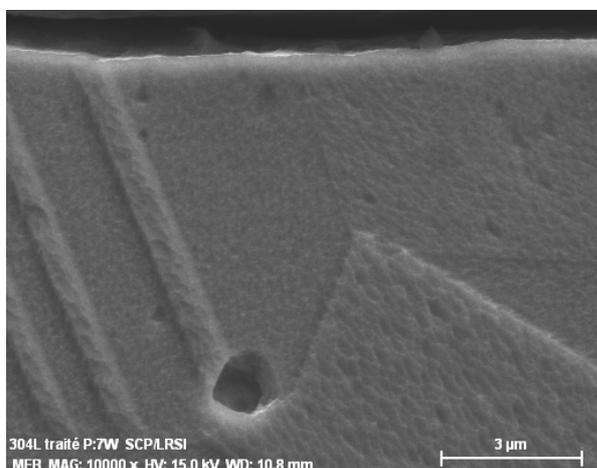
Série B (P = 14 W) Recouvrement = 50 % (BSE)



Série C (P = 9,5 W) Recouvrement = 50 % (SE)



Série C (P = 9,5 W) Recouvrement = 50 % (BSE)



Série D (P = 7 W) Recouvrement = 50 % (SE)



Série D (P = 7 W) Recouvrement = 50 % (BSE)

Figure 54 : Micrographies MEB transversales d'échantillons traités laser avec un taux de recouvrement de 50 % (SE = électrons secondaires, BSE = électrons rétrodiffusés)

Cette démarcation, correspondant à la limite entre zone affectée par le traitement laser et matériau dans son volume, a déjà été mise en évidence dans de nombreux travaux dont ceux de E. Chikarakara, où on peut aussi observer des joints traversant la démarcation (Figure 55) [E. Chikarakara, 2011].

La durée de l'impulsion est très courte et la profondeur affectée thermiquement très faible ; les gradients thermiques et les vitesses de solidification résultant de ces conditions nous placent dans le régime G1 de la Figure 52 où la solidification se fait en épitaxie avec le substrat.

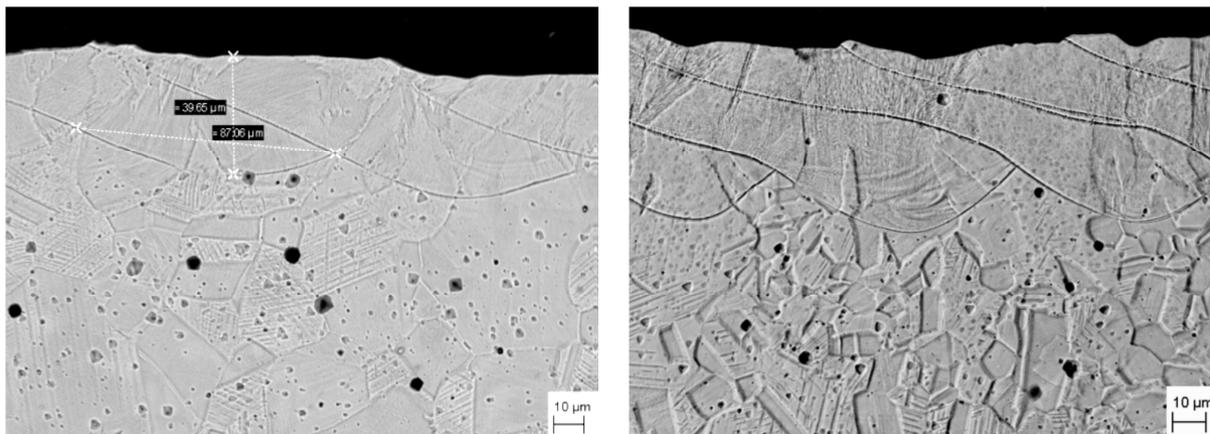


Figure 55 : Observation d'un échantillon d'acier 316L traité avec un laser impulsif [E. Chikarakara, 2011]

2.2.2. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION

La couche d'oxyde étant très mince (hormis aux recouvrements élevés) il est impossible de la visualiser par microscopie électronique à balayage. De plus, les zones affectées par le traitement laser étant à l'échelle du micron, il est difficile d'obtenir des informations sur la structure concernant les premiers nanomètres par cette même technique. Des observations par microscopie électronique à transmission ont été réalisées au centre des matériaux P.M. Fourt⁴, sur trois échantillons :

- Le B50, car il correspond au meilleur traitement laser en terme de résistance à la corrosion par piqûration.
- Le B10, étant dans la même série, on s'affranchit de l'effet de la puissance dans le cadre d'une démarche comparative. Son faible recouvrement permet de visualiser la microstructure à l'échelle de l'impact laser et de regarder l'effet de la distribution de l'énergie sur la couche d'oxyde et sur la solidification locale. De plus, il résiste beaucoup moins bien à la corrosion localisée que le B50, cela permettra d'étudier le lien entre microstructure et comportement en corrosion.
- Le 304L brut qui constitue notre référence.

⁴ Centre des Matériaux P-M. FOURT, Mines ParisTech BP 87, 91000 Evry, France
Dr. M. Sennour : 01 60 76 31 73

2.2.2.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES

La couche d'oxyde et le haut de la zone fondue ont été observées à partir d'échantillons préparés par amincissement ionique classique. En revanche ce type de préparation ne permet pas d'avoir des plages très étendues (quelques centaines de nm à partir de la surface) et cela malgré l'utilisation d'angles d'abrasion très rasants. Afin d'obtenir des zones minces et très étendues, pour visualiser à la fois le cœur du matériau, la zone thermiquement affectée et la zone fondue, des lames ont été préparées par abrasion ionique en utilisant un instrument FIB (Faisceau d'ions focalisés). L'obtention de grandes plages observables permettent d'analyser toutes les couches en même temps avec une vision globale sur l'évolution de la microstructure à partir de la surface. Ces deux techniques sont complémentaires pour faire des observations à l'échelle micrométrique et nanométrique à la fois. Lors la préparation des lames par amincissement classique on peut trouver du soufre qui compose la résine ainsi que du fer, du chrome, et du nickel. Lors de la préparation par abrasion ionique, on utilise une couche de tungstène pour protéger la surface du matériau.

2.2.2.2. RESULTATS

Echantillon Brut

La Figure 56 met en évidence la microstructure de la surface de l'échantillon brut, les grains sont bien dessinés et parfaitement cristallisés, on peut observer la présence de macles notamment dans la partie centrale proche de la surface. Une observation plus fine de la Figure 56 montre une microstructure constituée de franges très serrées au sein de certains grains. La structure de la partie gauche est plus confuse, mais ces différences de contraste sont dues à des torsions locales de la lame dont on pourrait s'affranchir en modifiant l'angle d'observation.

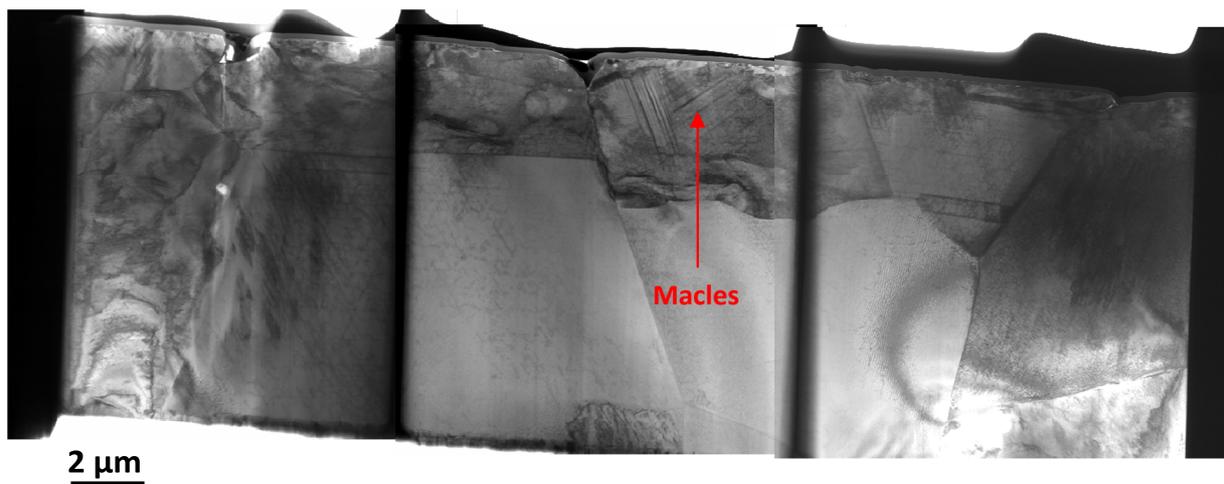


Figure 56 : Microscopie électronique à transmission (champ clair) de l'échantillon 304L brut préparé par abrasion ionique

La Figure 57 confirme la structure cristalline de l'échantillon avec des grains débouchant jusqu'à l'extrême-surface. La présence de la couche d'oxyde n'est pas explicite.



Figure 57 : Microscopie électronique à transmission (champ clair) de l'échantillon 304L brut préparé par amincissement ionique classique

Echantillon B10

Après traitement laser aucune trace de verre métallique n'est visible, la structure est cristalline. Sur la Figure 58, les contrastes dus aux torsions de la lame rendent l'observation difficile, on peut néanmoins observer des grains débouchant jusqu'à la surface, mais on ne constate aucune réorganisation cristalline, ni affinement structural. L'influence du traitement laser est cependant visible, la zone externe est surélevée par rapport à la zone d'impact. En effet, à une puissance de 14 W, on a vaporisation du matériau en surface, et éjection de matière avec une certaine énergie cinétique qui a pour effet de créer une surpression sur la couche de liquide. A cause de cette surpression, le liquide est alors repoussé sur les bords de la zone irradiée et se solidifie quasi instantanément laissant place à un « trou ». La hauteur du bourrelet fait 1,7 μm par rapport au creux de la zone d'impact.

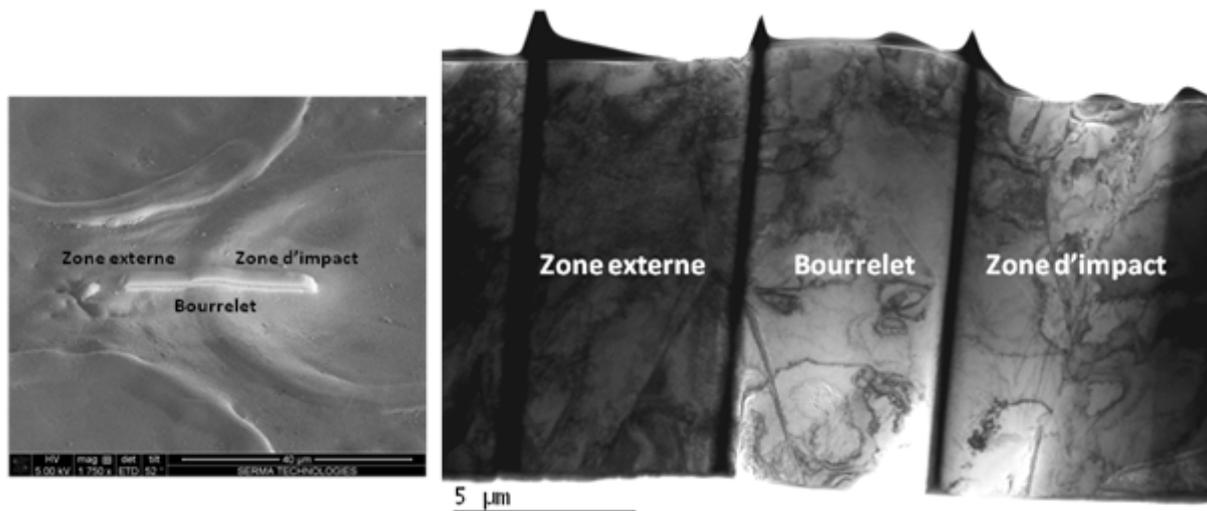


Figure 58 : Microscopie électronique à transmission (champ clair) de l'échantillon B10 préparé par abrasion ionique

La Figure 59, qui représente une observation en coupe de la zone fondue de l'échantillon B10, met en évidence une structure parfaitement cristallisée jusqu'à l'extrême-surface avec la présence de grains avec une microstructure en lattes. Nous confirmons ainsi l'absence de phase amorphe que l'on aurait pu attendre étant données les conditions laser appliquées lors du traitement (Figure 21).

La couche d'oxyde est cette fois-ci bien visible. Elle est continue à la surface, mais présente une épaisseur variable : il y a un facteur 3,5 entre la zone la plus fine et la zone la plus épaisse.

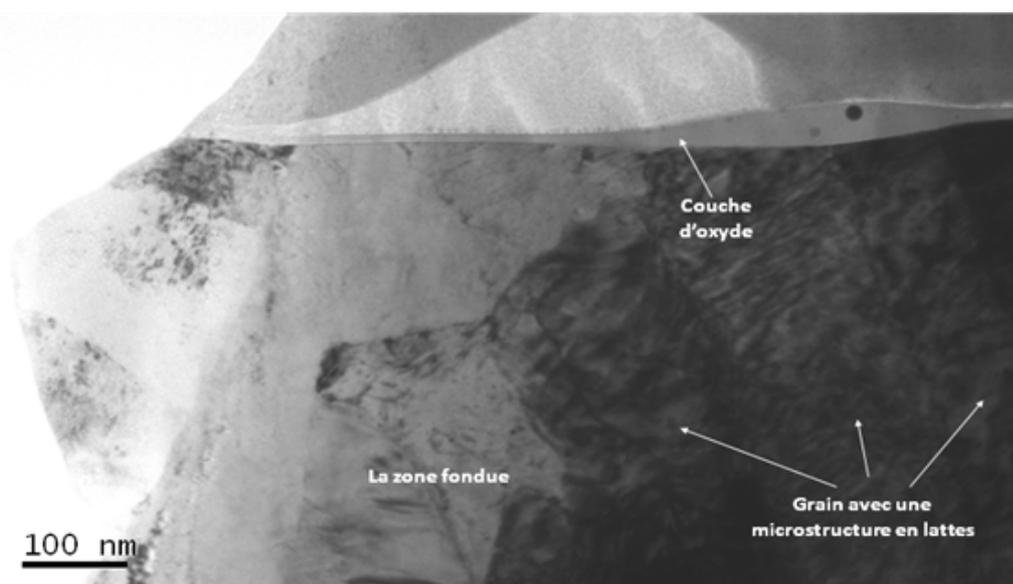


Figure 59 : Microscopie électronique à transmission (champ clair) de l'échantillon B10 préparé par amincissement ionique classique

Durant la phase de solidification, des précipités de forme circulaire se sont formés, avec une taille maximale avoisinant quelques dizaines de nanomètres (Figure 60). Ces précipités n'étaient pas visibles pour l'échantillon brut.

Les analyses chimiques EDX avec une taille de sonde de l'ordre de 1 nm^3 montrent que ces précipités sont des oxydes riches en silicium (Figure 60). La formation de composés amorphes riches en manganèse et en silicium ont déjà été mis en évidence dans le cas de traitement de refusion de surface par laser continu (CO_2 5 kW) sur du 304L [O. Akgun, 1995].

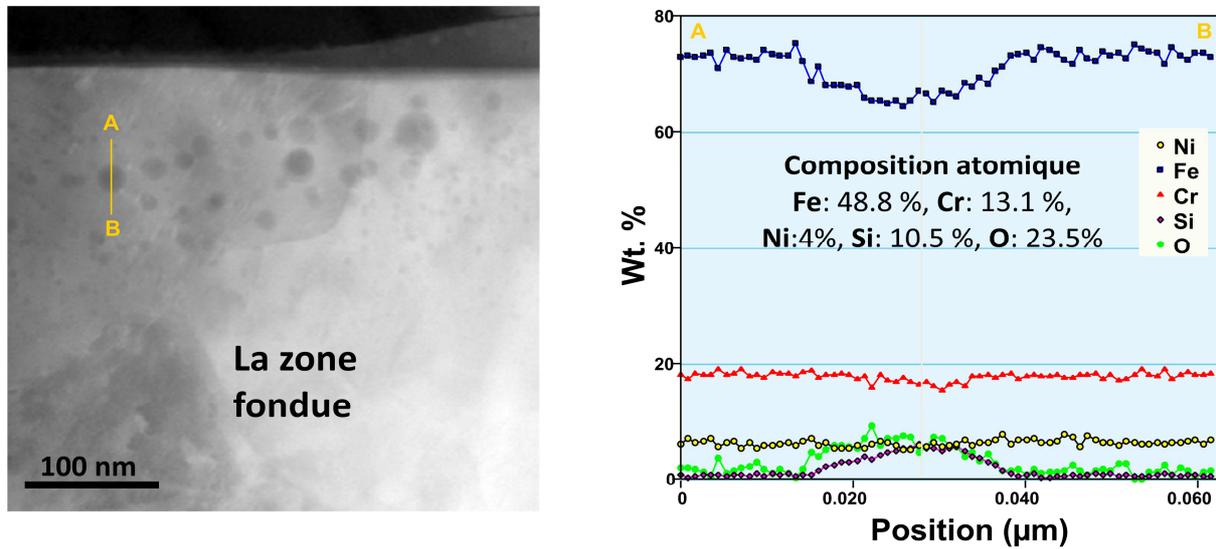


Figure 60 : Analyse chimique EDX d'un précipité présent dans la zone fondue de l'échantillon B10

Une observation de la structure cristallographique (Figure 61) indique la présence de carbures de chrome (Cr_{23}C_6) au niveau des joints de grains et cela malgré la très faible teneur en carbone (0,025 % massique). La présence de ces carbures est responsable d'un appauvrissement local en chrome dans les zones immédiatement environnantes. Une sensibilité du matériau vis-à-vis de la corrosion intergranulaire est à prendre en compte. La structure de la zone analysée, qui se situe à une centaine de nanomètres de profondeur, est austénitique, et cristallise selon une structure cubique à faces centrées avec un paramètre de maille égal à 3,6 Angströms en accord avec la valeur de la fiche JCPDS (annexe 7).

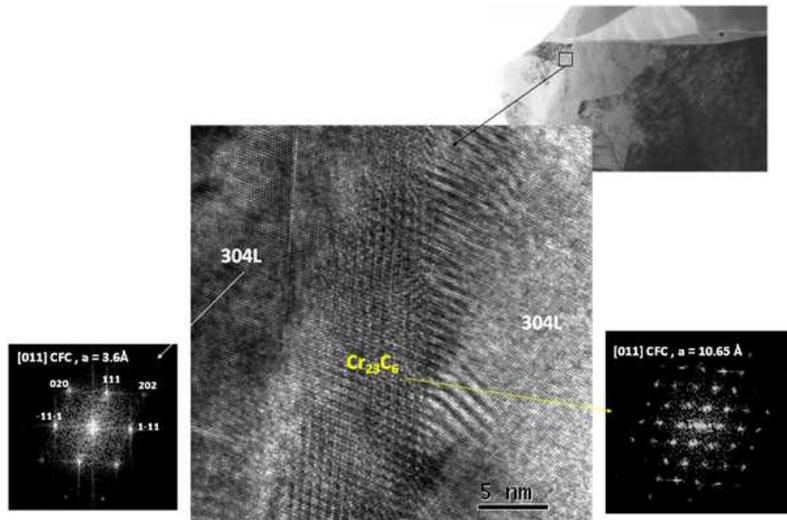


Figure 61 : Microscopie électronique à haute résolution au niveau d'un joint de grain de l'échantillon B10

D'autres observations ont été effectuées à l'extrême-surface du matériau au niveau de l'interface alliage/oxyde sur deux zones différentes et sont présentées Figure 62. Dans les deux cas, l'oxyde formé est structuré, il est polycristallin. La structure de l'alliage immédiatement sous la couche d'oxyde est ferritique. Les gradients de température et de vitesse de refroidissement sont directement responsables de ce changement de structure.

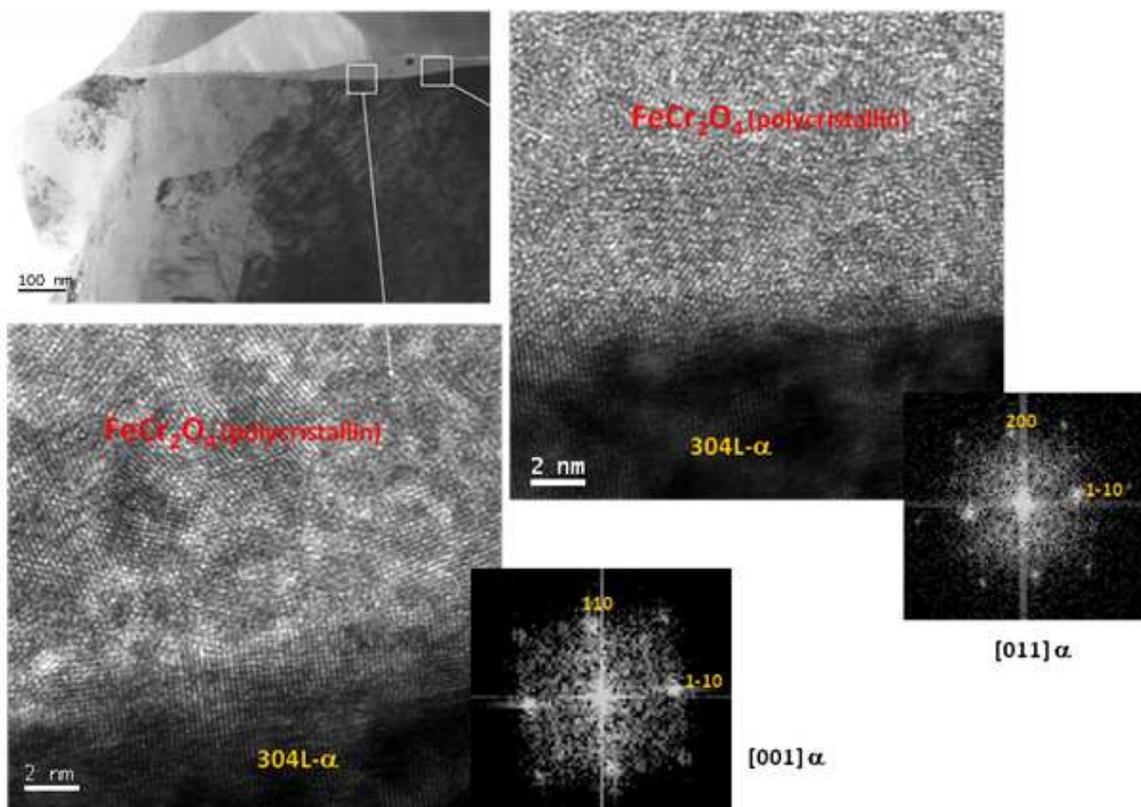


Figure 62 : Microscopie électronique à haute résolution au niveau de l'interface alliage/oxyde de l'échantillon B10

Echantillon B50

L'échantillon B50 est aussi cristallisé, avec des grains de forme allongée dans le sens de la solidification et débouchant jusqu'à la surface. Ils ont une taille moyenne de l'ordre de la centaine de nanomètres (Figure 63). Contrairement à l'échantillon B10, la couche d'oxyde ne présente pas de variation d'épaisseur à l'échelle de l'observation.

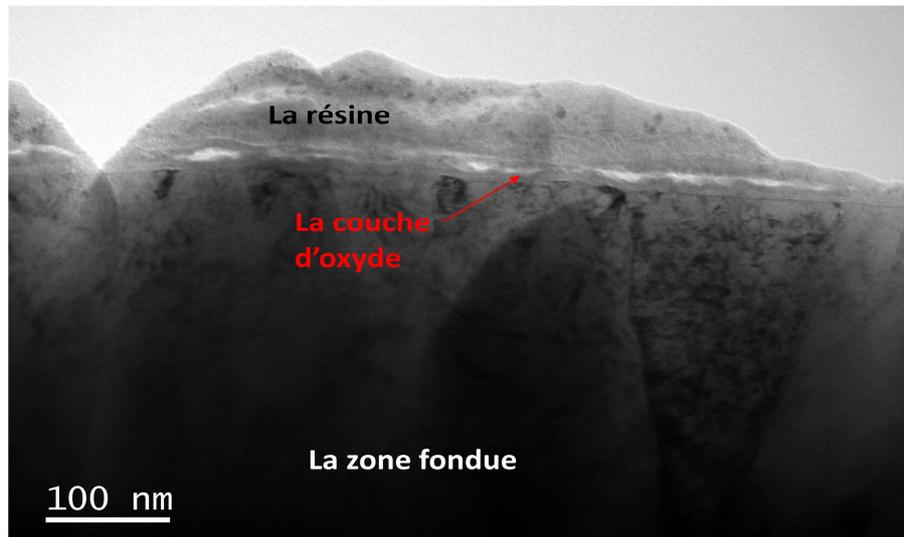


Figure 63 : Observation en mode TEM de la zone fondue de l'échantillon B50

La couche d'oxyde est bien définie (Figure 64), a une épaisseur d'environ 30 à 40 nanomètres et est formée de deux couches bien distinctes, des informations sur la composition chimique sont données dans le chap.3 §3. On notera la présence de cristallites dans la couche externe.

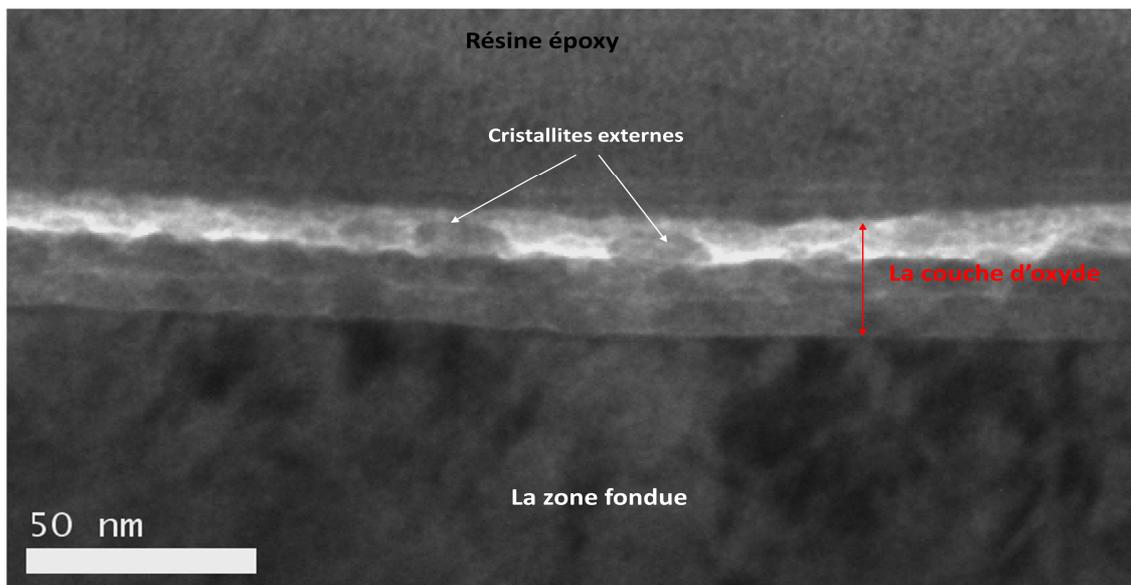


Figure 64 : Observation de la couche d'oxyde en mode TEM de l'échantillon B50

La microscopie à haute résolution, Figure 65 et Figure 66, montre la différence de structure des deux couches,

la sous-couche inférieure s'est formée en épitaxie avec le substrat alors que la sous-couche supérieure est polycristalline comme dans le cas de l'échantillon B10. L'extrême-surface du matériau a une structure ferritique, nous chercherons à confirmer ces résultats par analyse DRX.

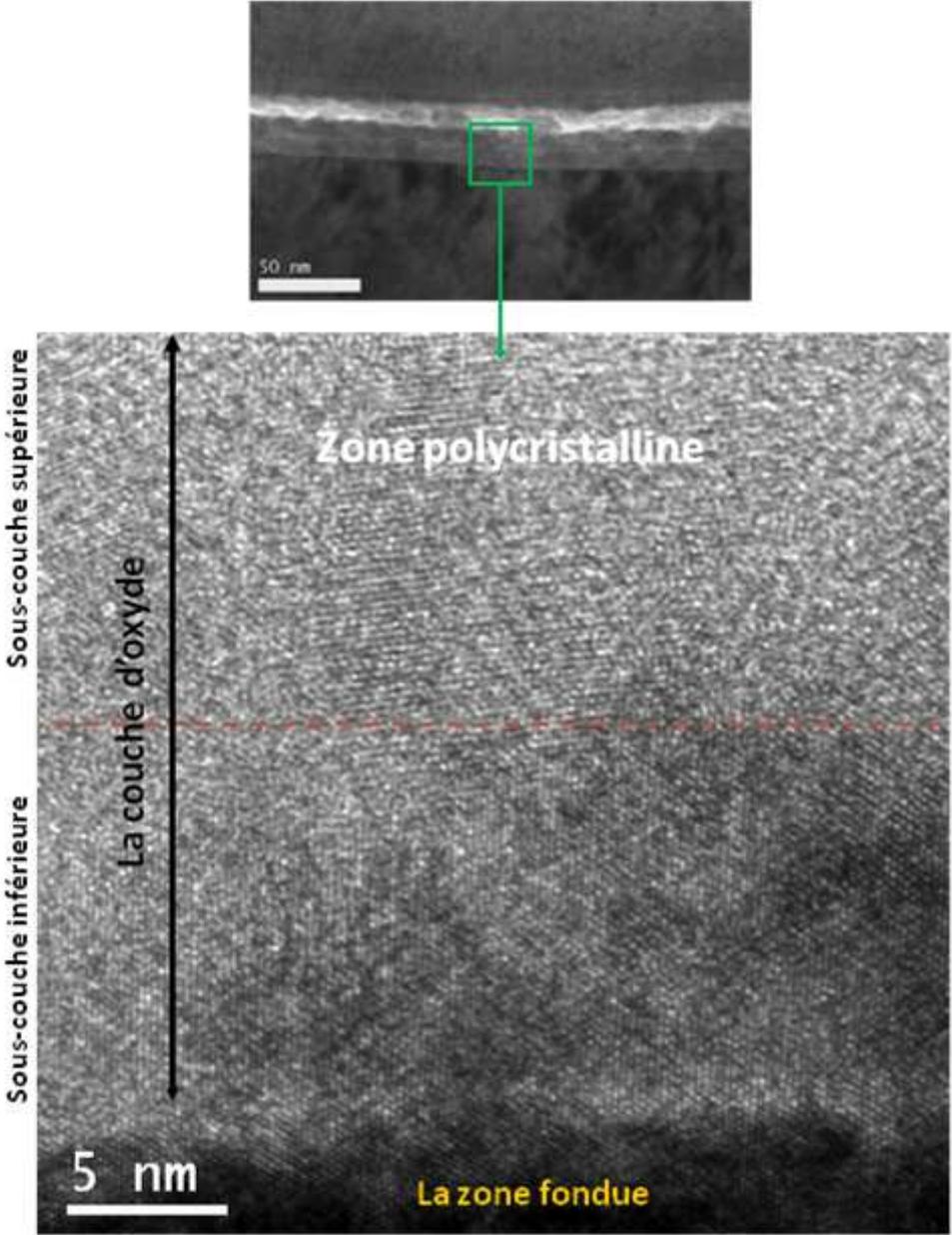
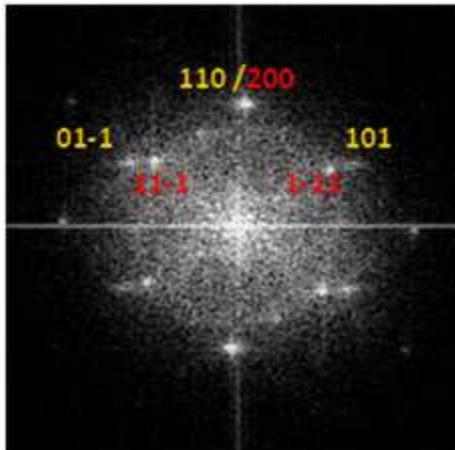


Figure 65 : Microscopie électronique à haute résolution au niveau de l'interface alliage/oxyde de l'échantillon B50



Relation d'épitaxie oxyde / zone fondue

$[-111]_{\alpha} // [011] \text{FeCr}_2\text{O}_4$
 $(110)_{\alpha} // (200) \text{FeCr}_2\text{O}_4$
 $(1-12)_{\alpha} // (0-22) \text{FeCr}_2\text{O}_4$

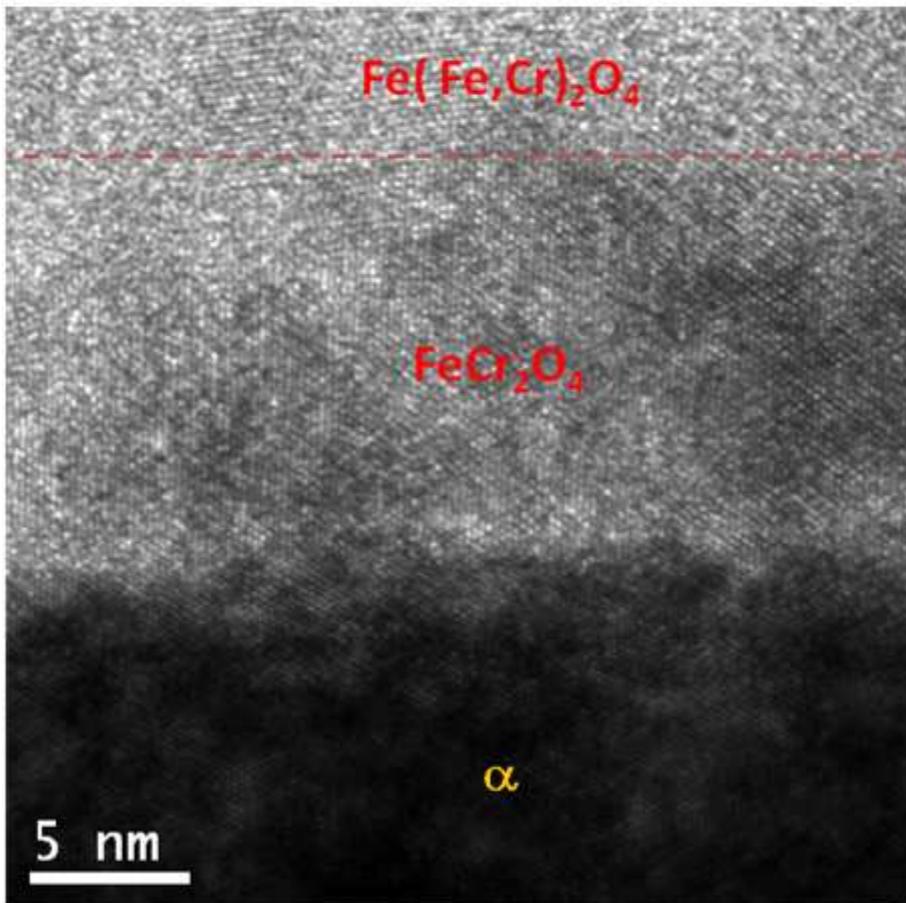


Figure 66 : Relation d'épitaxie oxyde/zone fondue pour l'échantillon B50

3. MODIFICATIONS CHIMIQUES SUPERFICIELLES

Durant le traitement laser, l'effet thermique par propagation de la chaleur dans le matériau conduit au chauffage, à la fusion ou à la vaporisation du matériau selon la densité de puissance imposée. Pour les traitements à 7 et 9,5 W, correspondant respectivement à la série D et C, la fusion de la surface du matériau est atteinte. Pour Les séries A et B, la morphologie de surface, matérialisée par des couronnes, témoigne qu'il y a eu éjection de matière.

Dans la zone fusionnée, les forts gradients de température introduisent des mouvements de convection (effet Marangoni) permettant une homogénéisation de la zone refondue [Laurens, 1996].

Suivant qu'il y ait uniquement chauffage, fusion ou vaporisation, différents phénomènes peuvent avoir lieu durant le traitement laser :

- Diffusion en phase solide au niveau des zones thermiquement affectées,
- Migration préférentielle de certains éléments, vers la surface. Ce phénomène de ségrégation est basé sur la différence de solubilité des éléments entre la phase solide et la phase liquide et intervient au niveau du front de solidification où le solide rejette certains solutés afin d'égaliser son potentiel chimique avec celui du liquide. Lorsque le déplacement de l'interface solide/liquide devient trop rapide, il se produit une perte d'équilibre local au front de solidification,
- Evaporations préférentielles de certains éléments.

Ces différents phénomènes, sont responsables de modifications de composition chimique superficielle, qui dépendent des paramètres laser imposés pendant le traitement.

3.1. CARACTERISATION DES PROFILS CHIMIQUES PAR SPECTROSCOPIE A DECHARGE LUMINESCENTE (SDL)

3.1.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES

L'appareil de mesure utilisé dans ces travaux est un Horiba Profiler 2 fabriqué par Jobin Yvon. L'instrument permet d'effectuer des analyses élémentaires qualitatives et quantitatives (étalonnage préalable) de traces et ultra-traces sur des échantillons solides. Il est composé d'une source à décharge lumineuse et d'un spectromètre optique. L'incertitude relative, déterminée à partir d'étalons, est égale à 5 %.

Le principe de fonctionnement est expliqué en annexe 2.

Les échantillons traités ont les dimensions suivantes : 30 mm par 30 mm, ils ne doivent pas avoir de dimensions trop grandes afin de conserver la meilleure planéarité possible pour assurer un bon contact avec le joint isolant (Figure 67). La taille retenue permet aussi un bon compromis entre étanchéité suffisante avec le joint et surface suffisamment grande pour effectuer plusieurs mesures.

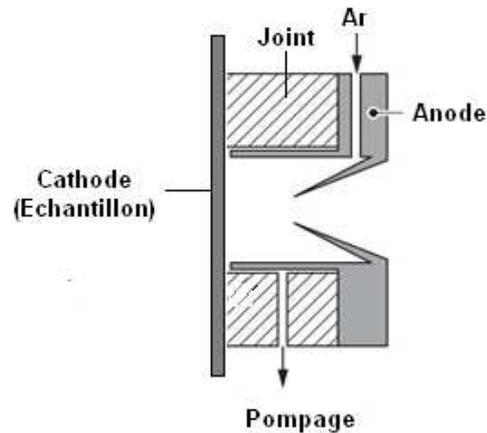


Figure 67 : Schéma de la source à décharge lumineuse

Une fois le traitement laser réalisé, l'échantillon est nettoyé à l'éthanol dans un bain à ultrason pendant 10 min. Une infinie précaution est prise pour que la surface de l'échantillon soit en contact avec aucun objet, ni gant de protection, afin d'éviter sa pollution. Les échantillons sont stockés sous atmosphère ambiante.

Le diamètre de la zone analysée est de 4mm, la surface de la zone analysée par SDL est donc de 12,56 mm². Pour le plus faible recouvrement, 10 %, les impacts laser sont espacés de 81 μm. Une ligne de traitement laser sur 1mm est constituée de 1/0,081 impacts laser. Une zone de 1 mm² contient donc $(1/0,081)^2 = 152$ impacts laser. Donc, pour ce recouvrement la zone analysée en SDL comprend $12,56 \times 152 = 1909$ impacts laser.

Pour un recouvrement de 90 %, les impacts laser sont espacés de 9 μm. Une zone de 1mm² contient donc $(1/0,09)^2 = 12346$ impacts laser. Donc, pour ce recouvrement la zone analysée en SDL comprend $12,56 \times 12346 = 155065$ impacts laser.

La zone analysée est donc représentative du traitement, et cela pour n'importe quel recouvrement. Cinq mesures ont été réalisées pour chaque échantillon. Un exemple pour le chrome est donné à la Figure 68.

L'éjection (pulvérisation cathodique) étant progressive et contrôlée, l'échantillon est peu à peu creusé conduisant à l'obtention de profils de concentration en fonction de la profondeur. La relation entre temps d'érosion et profondeur a été déterminée à partir d'un acier inoxydable 316L étalon qui a une composition très proche de l'acier inoxydable 304L (Tableau 1). La vitesse d'érosion de la couche d'oxyde étant différente du matériau massif, sa profondeur sera entachée d'une erreur.

3.1.2. PROCEDURE D'ANALYSE DES RESULTATS

Comme le montre la Figure 68, il n'y a pas une superposition parfaite des cinq mesures mettant en évidence une hétérogénéité de la composition surfacique.

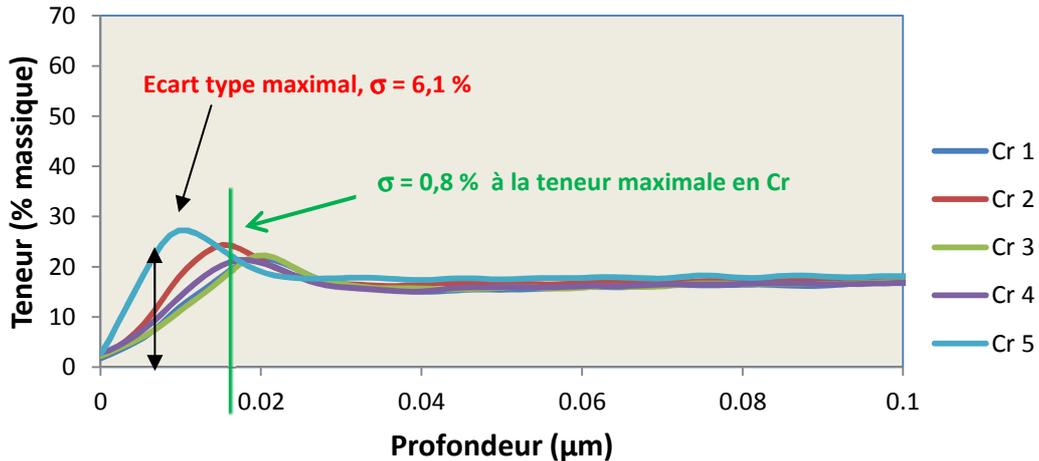


Figure 68 : Superposition des cinq profils du chrome obtenus pour l'échantillon B30

Afin de tenir compte de cette dispersion, le profil de chaque élément chimique est la moyenne de cinq mesures. Par exemple, la courbe verte Figure 69, représentant l'évolution de la teneur massique du chrome avec la profondeur dans le matériau, est la moyenne des cinq courbes présentées Figure 68.

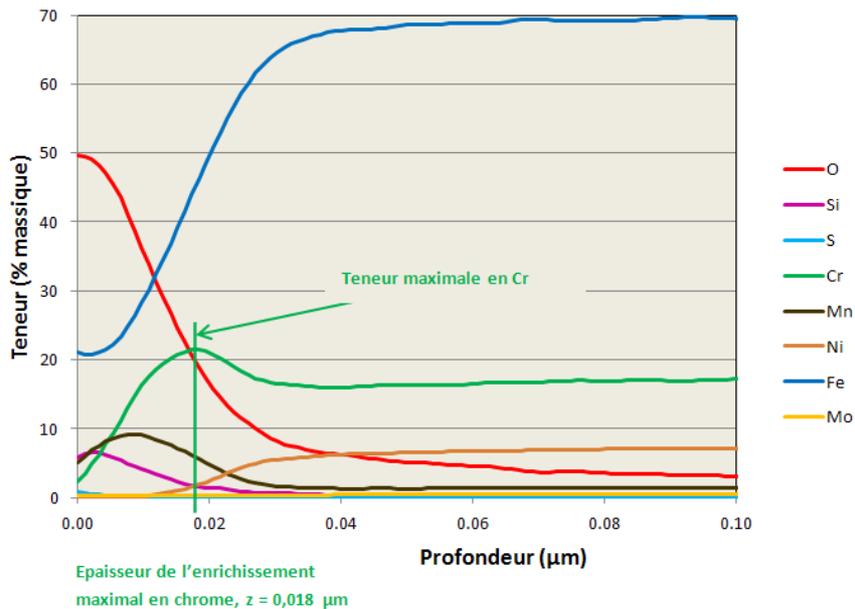


Figure 69 : Schéma explicatif de l'épaisseur d'enrichissement maximal en chrome et de l'épaisseur de la couche d'oxyde (Echantillon B30)

Pour chacune des cinq mesures, une analyse de composition chimique est réalisée tous les nanomètres d'érosion.

Par exemple, dans le Tableau 6, le point 18 correspond à 5 mesures effectuées à 18 nanomètres de profondeur et à différents endroits de l'échantillon B30. La moyenne de ces cinq mesures fait 21,4 % et correspond à l'enrichissement maximal en chrome pour cet échantillon, l'écart type associé est de 0,8 %. Le profil final de chaque élément chimique est donc tracé à partir de la colonne « moyenne des 5 mesures ».

Pour chaque échantillon, différentes informations sont données :

- *la teneur maximale en chrome*, qui représente la plus grande valeur de la moyenne des cinq mesures de la teneur en chrome pour le même échantillon, c'est la valeur de l'enrichissement maximal en chrome (Figure 69 et Tableau 6),

- *l'épaisseur de l'enrichissement maximal en chrome*, qui correspond à la valeur de la profondeur où la teneur en chrome est maximale (Figure 69 et Tableau 6),

- *l'écart type sur les cinq mesures correspondant la teneur maximal en chrome*, (Figure 68 et Tableau 6),

- *l'écart type maximal sur les cinq mesures de la teneur en chrome*, (Figure 68 et Tableau 6),

- *l'épaisseur de la couche d'oxyde*, l'épaisseur de la couche d'oxyde est définie lorsque la teneur en oxygène (courbe rouge de la Figure 69) devient inférieure à 8,3 % massique. Cela correspond à la stœchiométrie $(Cr,Fe)_2O_3$.

Teneur en chrome % massique								
	Profondeur (µm)	Mesure 1	Mesure 2	Mesure 3	Mesure 4	Mesure 5	Moyenne des 5 mesures	Ecart type
Point 1	0.000	1.7	2.1	2.2	2.9	2.7	2.3	0.4
Point 2	0.001	2.4	2.9	2.9	3.4	5.5	3.4	1.1
Point 3	0.002	3.3	4.0	3.7	4.2	8.9	4.8	2.1
Point 4	0.003	4.1	5.3	4.5	5.2	12.2	6.3	3.0
Point 5	0.004	4.9	6.9	5.3	6.3	15.4	7.8	3.9
Point 6	0.005	6.0	8.7	6.2	7.6	18.6	9.4	4.7
Point 7	0.007	7.2	10.8	7.2	9.0	21.7	11.2	5.4
Point 8	0.008	8.6	13.2	8.4	10.6	24.4	13.0	6.0
Point 9	0.009	10.2	15.7	9.6	12.2	26.3	14.8	6.1
Point 10	0.010	11.8	17.9	11.0	13.8	27.3	16.3	6.0
Point 11	0.011	13.1	19.8	12.3	15.4	27.2	17.6	5.5
Point 12	0.012	14.4	21.4	13.5	16.8	26.6	18.6	4.9
Point 13	0.013	15.6	22.7	14.8	18.2	25.7	19.4	4.2
Point 14	0.014	16.8	23.8	16.2	19.4	24.6	20.1	3.5
Point 15	0.015	18.1	24.3	17.6	20.3	23.4	20.8	2.7
Point 16	0.016	19.4	24.2	19.1	21.0	22.2	21.2	1.9
Point 17	0.017	20.5	23.6	20.4	21.4	21.1	21.4	1.2
Point 18	0.018	21.4	22.7	21.5	21.3	20.1	21.4	0.8
Point 19	0.020	21.8	21.7	22.2	21.0	19.4	21.2	1.0
Point 20	0.021	21.7	20.7	22.3	20.6	18.7	20.8	1.2
Point 21	0.022	21.3	19.9	21.8	20.0	18.3	20.3	1.2
Point 22	0.023	20.7	19.1	21.1	19.3	18.0	19.6	1.1
Point 23	0.024	20.0	18.5	20.1	18.5	17.8	19.0	0.9
Point 24	0.025	19.2	17.9	19.1	17.8	17.7	18.3	0.7
Point 25	0.026	18.3	17.4	18.3	17.2	17.7	17.8	0.5
Point 26	0.027	17.6	17.1	17.6	16.6	17.7	17.3	0.4
Point 27	0.028	16.9	16.8	17.1	16.3	17.7	17.0	0.4
Point 28	0.029	16.4	16.7	16.8	16.1	17.7	16.7	0.6
Point 29	0.030	16.0	16.6	16.5	15.9	17.8	16.6	0.7
Point 30	0.031	15.8	16.5	16.2	15.8	17.8	16.4	0.7

Tableau 6 : Exemple de traitement des données pour l'élément chrome (Echantillon B30)

Pour l'échantillon B30, l'écart type au maximum de la teneur en chrome est de 0,8 % (Figure 68 et Tableau 6). L'écart-type maximal, qui est l'écart-type le plus grand obtenu à n'importe quelle profondeur, est de 6,1 % (Figure 68 et Tableau 6). Plus cette valeur est grande plus la composition du matériau est hétérogène. L'information portant sur les premiers nanomètres est assez délicate à interpréter. Effectivement, même en prenant le plus grand soin, les surfaces sont polluées, ainsi on retrouve du carbone en différentes proportions suivant les échantillons à l'extrême-surface. Au début de l'érosion, il y a désorption plus ou moins importante des éléments polluants, ce qui va considérablement influencer le profil des éléments [S. Suzuki, 2005]. De plus, des différences d'accroche et d'établissement du plasma peuvent apparaître d'une manipulation à l'autre.

Cette technique est néanmoins utilisée pour la caractérisation de couches ultraminces, de l'ordre de quelques nanomètres [R. Excoabar Galindo, 2009], [S. Suzuki, 2005]. Mais, comme toutes méthodes de caractérisation de l'extrême-surface, il faut rester prudent en ce qui concerne les premiers nanomètres, surtout lorsque les échantillons ont une rugosité de l'ordre du micron [S. Suzuki, 2005].

3.1.3. RESULTATS

3.1.3.1. COMPOSITION PROFILOMETRIQUE DE L'ACIER INOXYDABLE 304L BRUT

Le profil de notre référence l'acier inoxydable 304L brut (non traité laser) est donné Figure 70.

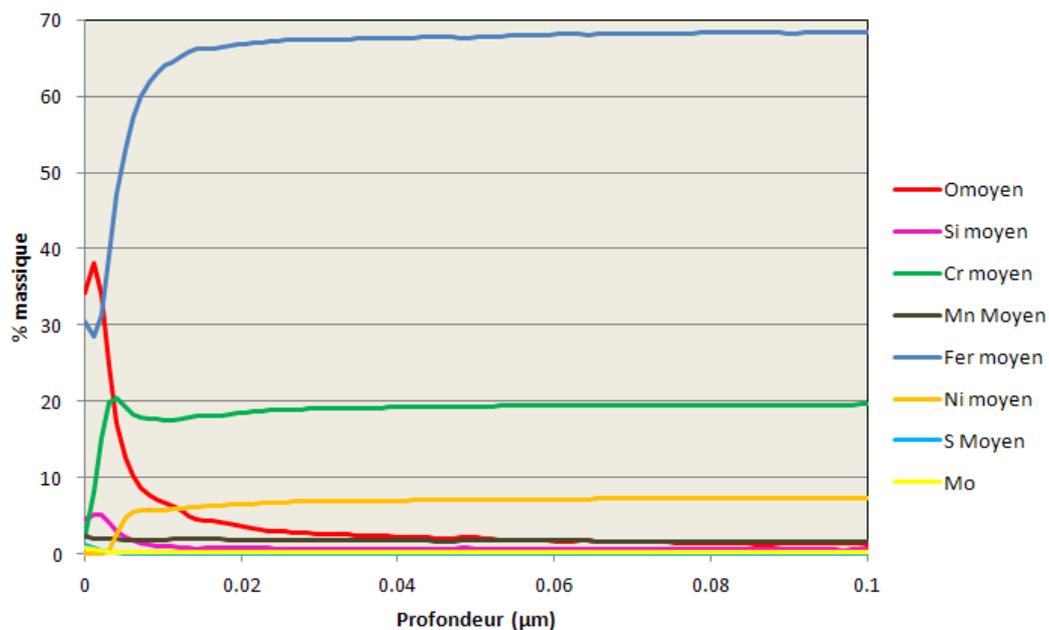


Figure 70 : Profil de composition de l'acier inoxydable 304L Brut

L'extrême-surface de l'échantillon brut est composée d'un oxyde mixte à base de fer, de chrome, et dans une moindre mesure de silicium. La teneur en chrome à l'extrême-surface est sensiblement égale à sa teneur dans le volume. On note un léger appauvrissement en chrome à 10 nm de profondeur. Sur la Figure 70, les profils sont la moyenne de plusieurs mesures. Par exemple la Figure 71 montre les différents profils de l'élément chrome, traduisant l'hétérogénéité du matériau de départ. L'écart type maximal est de 5,84 % à 5 nm de profondeur.

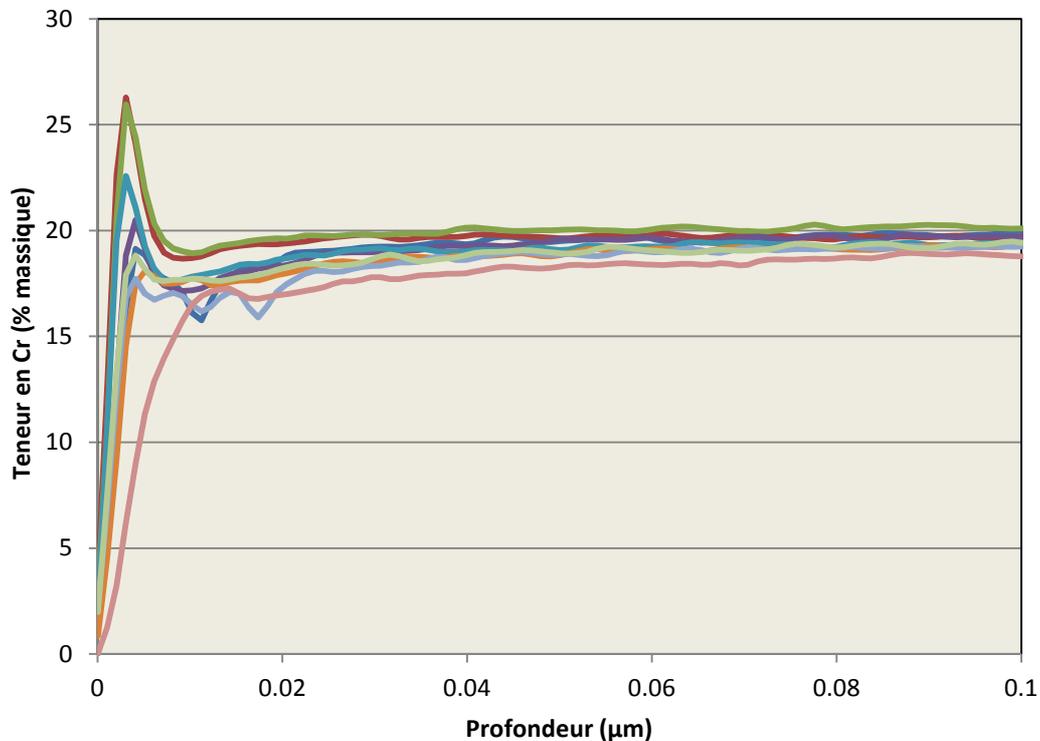


Figure 71 : Différents profils de l'élément chrome en fonction de la profondeur pour l'échantillon brut

3.1.3.2. INFLUENCE DES TRAITEMENTS LASER

Les profils de composition obtenus par SDL après traitement laser, dont un exemple est donné Figure 69 et Figure 72, montrent, pour la plupart d'entre eux, un enrichissement en chrome au niveau de l'extrême-surface (courbe verte) par rapport à l'échantillon brut. Cette augmentation de la teneur en chrome à la surface est toujours couplée à une diminution de la teneur en fer et en nickel (respectivement courbes bleue et ocre). La courbe rouge de l'oxygène témoigne de la présence d'une couche d'oxyde mixte à l'extrême-surface. On constate aussi, après traitement laser, une augmentation importante de la teneur en éléments mineurs à l'extrême-surface, comme le manganèse (courbes marron).

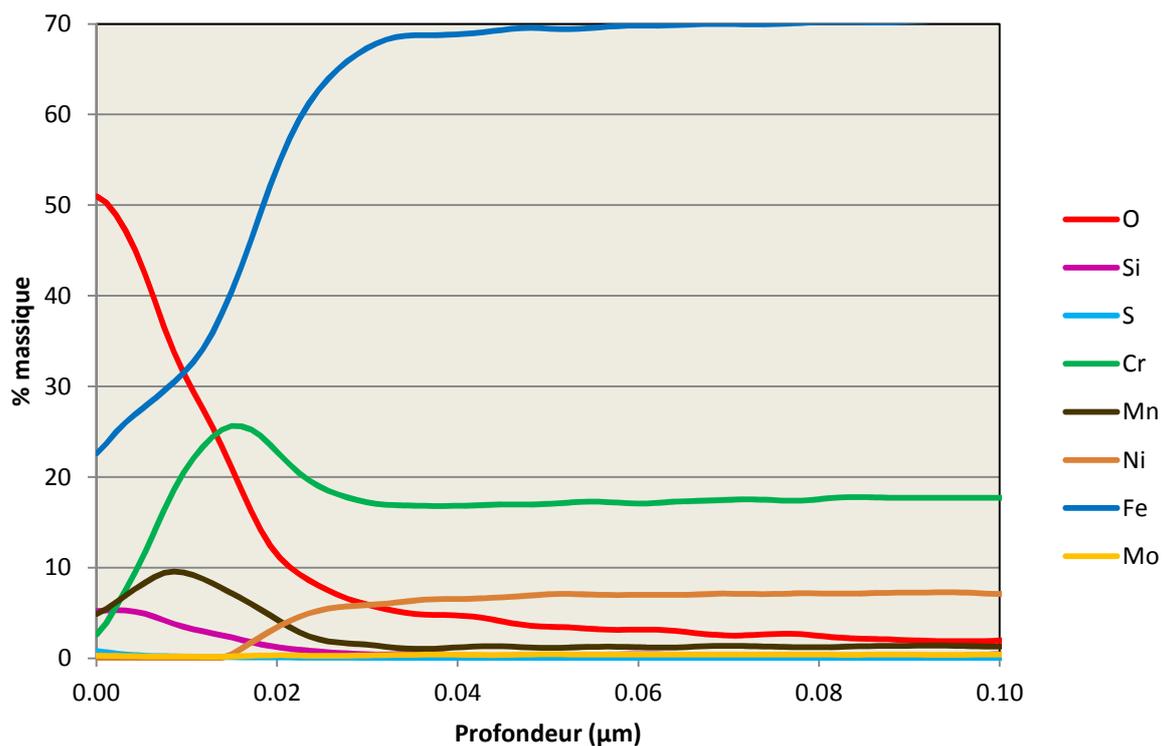


Figure 72 : Profil de composition de l'échantillon B40

Les profils de composition ainsi que les valeurs :

- de la teneur de l'enrichissement maximale en chrome et de l'écart type associé
- de l'épaisseur d'enrichissement maximal en chrome
- de l'épaisseur de la couche d'oxyde
- et de l'écart-type maximal

sont donnés en l'annexe 4 pour chaque échantillon.

Afin d'étudier l'influence du taux de recouvrement sur les modifications de composition chimique de surface, les différentes données explicitées dans les tableaux ont été tracées en fonction du taux de recouvrement pour chaque série de traitements.

La Figure 73 représente la variation de la teneur maximale en chrome en fonction du taux de recouvrement pour la série A. Les écarts-types sont indiqués en orange.

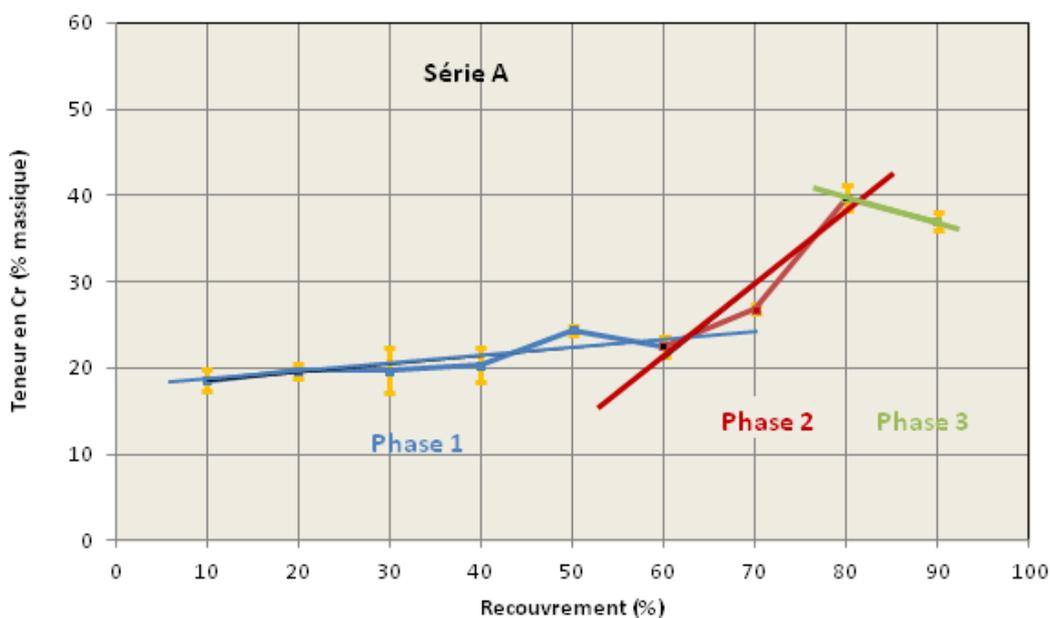


Figure 73 : Variation de la teneur maximale en chrome avec le taux de recouvrement pour la série A (P = 18,5 W)

La teneur en chrome augmente progressivement avec le taux de recouvrement jusqu'à 80 %, puis diminue à 90 %. Le taux de recouvrement égal à 50 % présente une petite irrégularité. Même en moyennant 5 mesures SDL pour un seul échantillon, des erreurs restent possibles, d'une part en considérant l'erreur intrinsèque de l'appareil et d'autre part en considérant les difficultés liées à l'analyse des extrêmes surfaces. Nous analysons en effet les premiers nanomètres d'échantillons dont la rugosité avoisine le micron, des questions se posent sur l'homogénéité de la pulvérisation cathodique. De plus, même si toutes les précautions ont été prises pour limiter la pollution de surface, il faut tout de même prendre en compte ce paramètre sur les premiers nanomètres. Enfin, des phénomènes de désorption non contrôlés ont lieu durant la pulvérisation des premiers nanomètres, et la première couche sert souvent à initialiser le plasma. Pour toutes ces raisons, il faut rester extrêmement vigilant en ce qui concerne la justesse des résultats, il est donc préférable de raisonner en tendance. Ainsi, des régressions linéaires nous permettent de discerner trois différentes phases d'évolution de la teneur en chrome pour la série A (P = 18,5 W) (Figure 73) :

- une première phase où la teneur en chrome augmente lentement avec le taux de recouvrement (de 10 % à 60 %),
- une seconde phase où la teneur en chrome augmente rapidement avec le taux de recouvrement (60 % à 80 %),
- une troisième et dernière phase où la teneur en chrome diminue (80 % à 90 %)

La phase 3, où la teneur en chrome diminue, s'explique par le fait qu'au recouvrement égal à 90 %, il se crée en surface une couche d'oxyde pulvérulente riche en chrome qui n'adhère pas, et qui disparaît au cours du nettoyage aux ultrasons. Par conséquent, on constate une diminution de la teneur en chrome en surface et l'épaisseur de cette couche, est donc, par la même occasion, sous-estimée.

L'examen de la Figure 74 et Figure 75 montre que l'on retrouve ces trois phases dans la série B (P = 14 W) et C (P = 9,5 W). La série D a un comportement un peu différent avec uniquement deux phases observées.

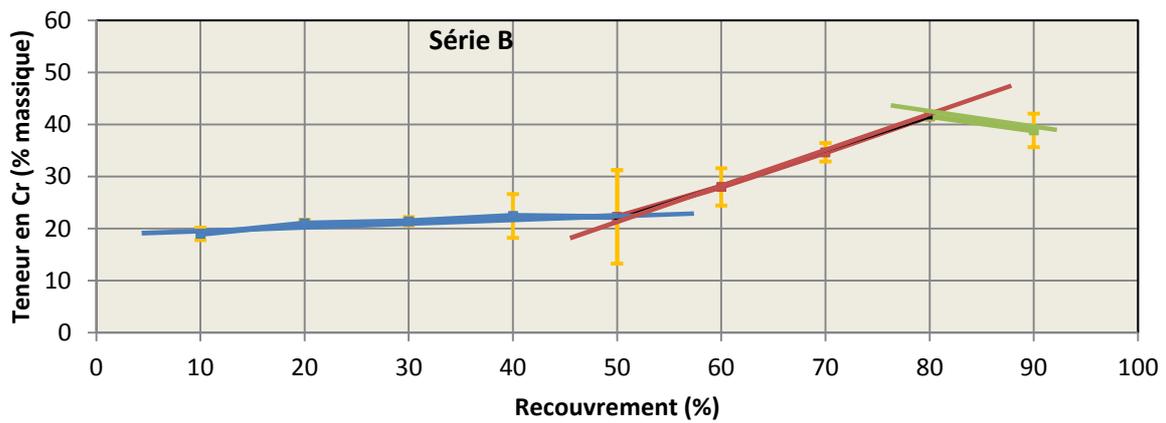


Figure 74 : Variation de la teneur maximale en chrome avec le taux de recouvrement pour la série B (P = 14 W)

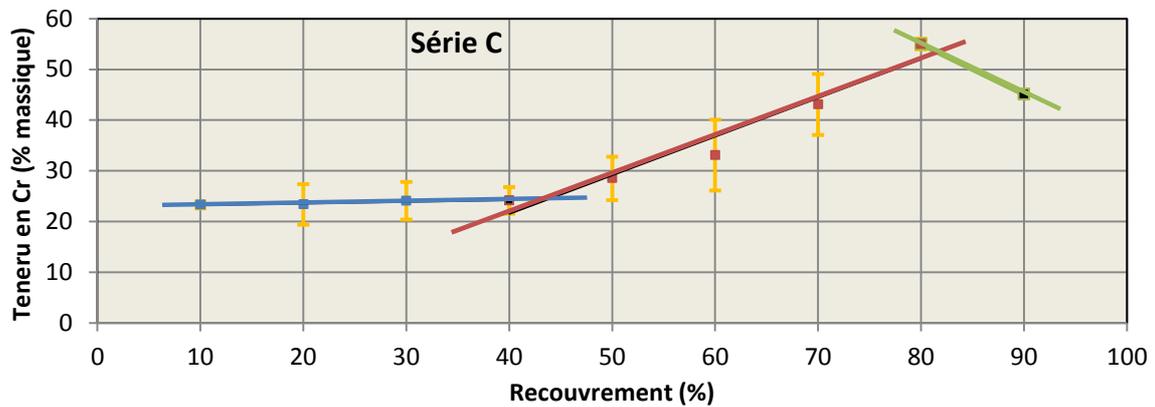


Figure 75 : Variation de la teneur maximale en chrome avec le taux de recouvrement pour la série C (P = 9,5 W)

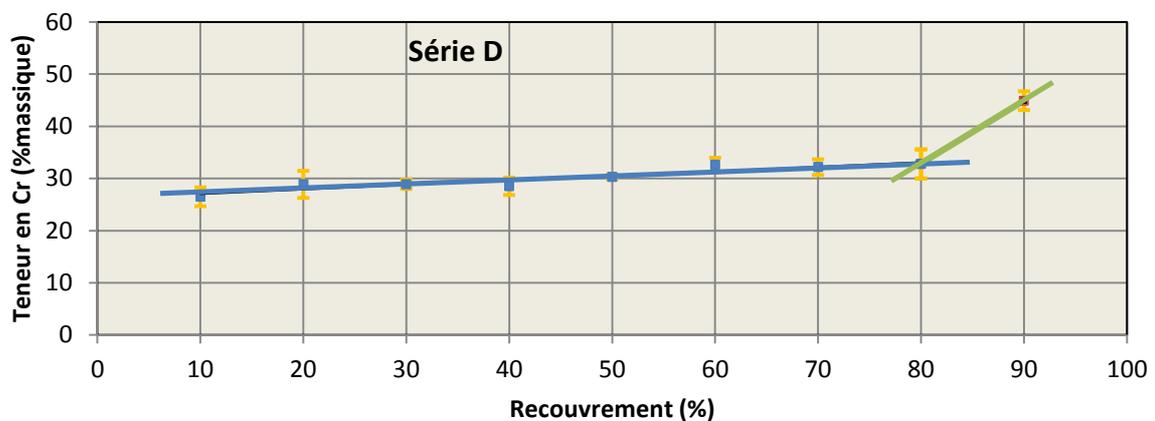


Figure 76 : Variation de la teneur maximale en chrome avec le taux de recouvrement pour la série D (P = 7 W)

Superposons maintenant les différentes régressions linéaires sur un même graphique (Figure 77)

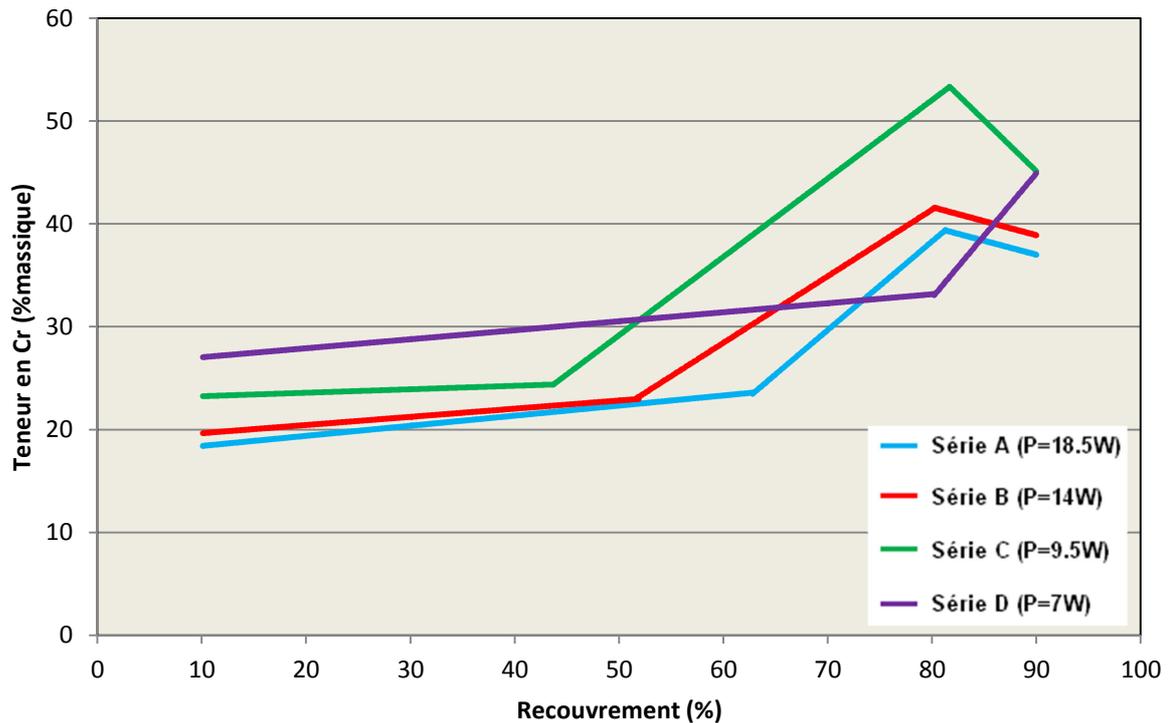


Figure 77 : Superpositions des différentes régressions linéaires traduisant l'évolution de la teneur en chrome en fonction du recouvrement pour chaque série

Pour les séries A, B et C :

- Pour un recouvrement donné, plus la puissance imposée lors du traitement laser est importante, plus la teneur de l'enrichissement en chrome est faible. Effectivement, plus la puissance est importante, plus la température à la surface du matériau est élevée (équation 25). Ainsi, le chrome, qui a une température d'évaporation de 2670°C, plus faible que le fer (2750°C), s'évaporerait préférentiellement, et sera en plus faible concentration.
- La première rupture de palier (début de la phase 2) débute à des recouvrements d'autant plus grands que la puissance est élevée. Pour les mêmes raisons que précédemment, il faudra fournir plus d'énergie (via un recouvrement plus important) pour faire remonter du chrome plus en profondeur, et ainsi compenser les pertes par évaporation. De plus, nous avons démontré que l'absorption de la surface augmente avec le recouvrement (annexe 5), ainsi l'énergie absorbée par le matériau augmente avec le recouvrement et de plus en plus d'énergie sera disponible pour la migration du chrome.
- La phase 3 débute toujours au même recouvrement, à 80 %. L'apparition de la couche d'oxyde pulvérulente, qui disparaît au cours du nettoyage préalable aux analyses, explique cette phase.

Pour la série D, on discerne uniquement deux phases. A cette puissance plus faible, l'énergie n'est pas suffisante pour créer la couche d'oxyde pulvérulente même à un recouvrement égal à 90 %. La phase 3 est donc absente.

Nous avons vu que le traitement laser avait une influence sur l'évolution de la teneur en chrome. Cet

enrichissement en chrome se fait sur des profondeurs plus ou moins importantes suivant les paramètres imposés lors du traitement laser. La Figure 78 représente l'évolution des teneurs en chrome, des profondeurs d'enrichissement en chrome et des épaisseurs de couche d'oxyde pour les différentes séries.

A la lecture de ces graphiques, on constate qu'il n'y a pas de lien entre l'augmentation de la teneur en chrome (courbe bleue) et l'épaisseur de l'enrichissement en chrome (courbe rouge). Par exemple, pour la série B la rupture de pente de la courbe de teneur en chrome à 50 %, n'est accompagnée d'aucune évolution notable de l'épaisseur d'enrichissement en chrome. En revanche, l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde (courbe verte) est couplée avec l'épaisseur d'enrichissement en chrome (courbe rouge).

Pour les quatre séries de traitement, l'évolution de l'épaisseur d'enrichissement en chrome a le même profil. L'épaisseur d'enrichissement est constante aux faibles recouvrements, puis augmente lentement pour des recouvrements intermédiaires, puis brutalement pour les recouvrements élevés. Ce type de profil est directement corrélé au temps de traitement et donc à l'énergie emmagasinée par le matériau. Les durées de traitement laser pour chaque recouvrement sont données dans le Tableau 7, puis tracées sur le graphique Figure 79.

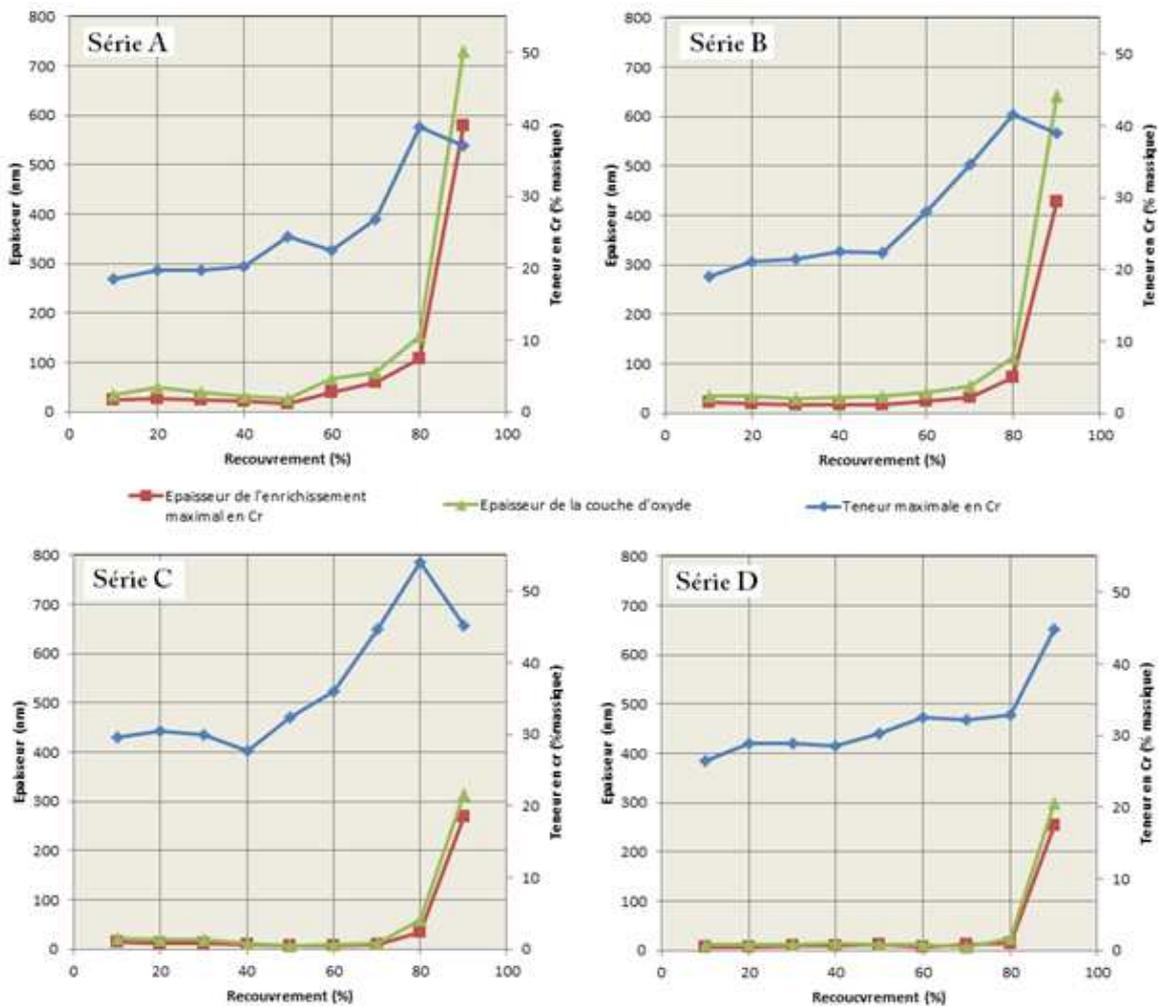


Figure 78 : Evolution des teneurs en chrome, des profondeurs d'enrichissement en chrome et des épaisseurs de couche d'oxyde en fonction du taux de recouvrement

Recouvrement	durée (min)
10%	1,2
20%	1,6
30%	2,1
40%	2,8
50%	4,0
60%	6,3
70%	11,2
80%	25,2
90%	100,8

Tableau 7 : Durée du traitement laser d'un échantillon de 100 cm² en fonction du taux de recouvrement

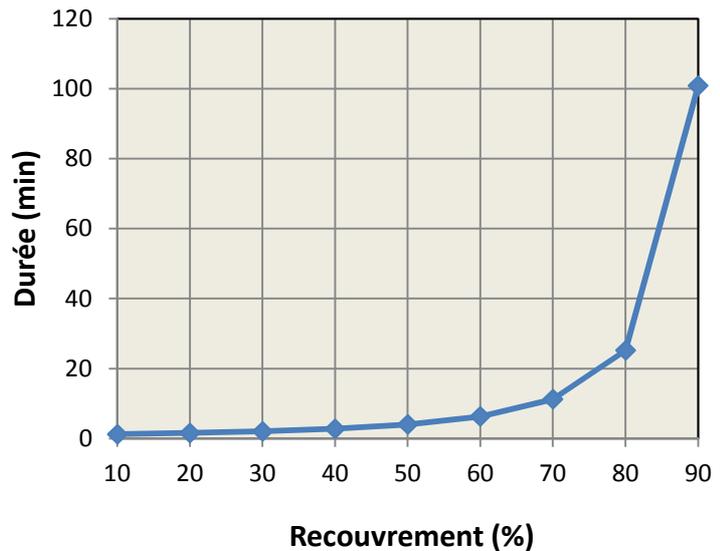


Figure 79 : Représentation de la durée de traitement laser en fonction du taux recouvrement

Effectivement, l'évolution de l'épaisseur de l'enrichissement en chrome (et parallèlement de la couche d'oxyde) est directement proportionnelle à la durée du traitement laser.

A chaque impact laser, il se produit une fusion locale de l'extrême-surface immédiatement suivie d'une solidification ultra-rapide. Au cours de ce phénomène, associé à une « dose » énergétique, la teneur en chrome augmente (par ségrégation ou évaporation sélective des autres éléments). Inévitablement à ces hautes températures, un oxyde se crée. Lors de l'impact suivant, qui recouvre plus ou moins le précédent (suivant le taux de recouvrement), le même phénomène s'établit, l'oxyde croît et la teneur en chrome continue d'augmenter. Ainsi, la teneur en chrome et l'épaisseur de la couche d'oxyde augmentent de façon proportionnelle au nombre d'impacts, lui-même directement proportionnel à la durée du traitement (et donc à la quantité d'énergie déposée).

La notion d'énergie est bien présente pour expliquer ces différents phénomènes. La superposition des épaisseurs d'enrichissement en chrome pour les différentes séries montre, à recouvrement fixe, que plus la puissance imposée est importante (et donc plus l'énergie déposée est importante), plus les épaisseurs d'enrichissement en chrome sont importantes (Figure 80).

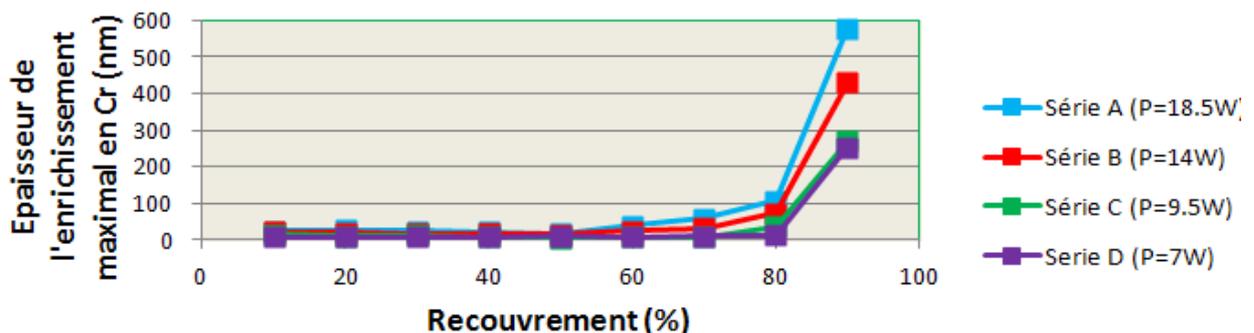


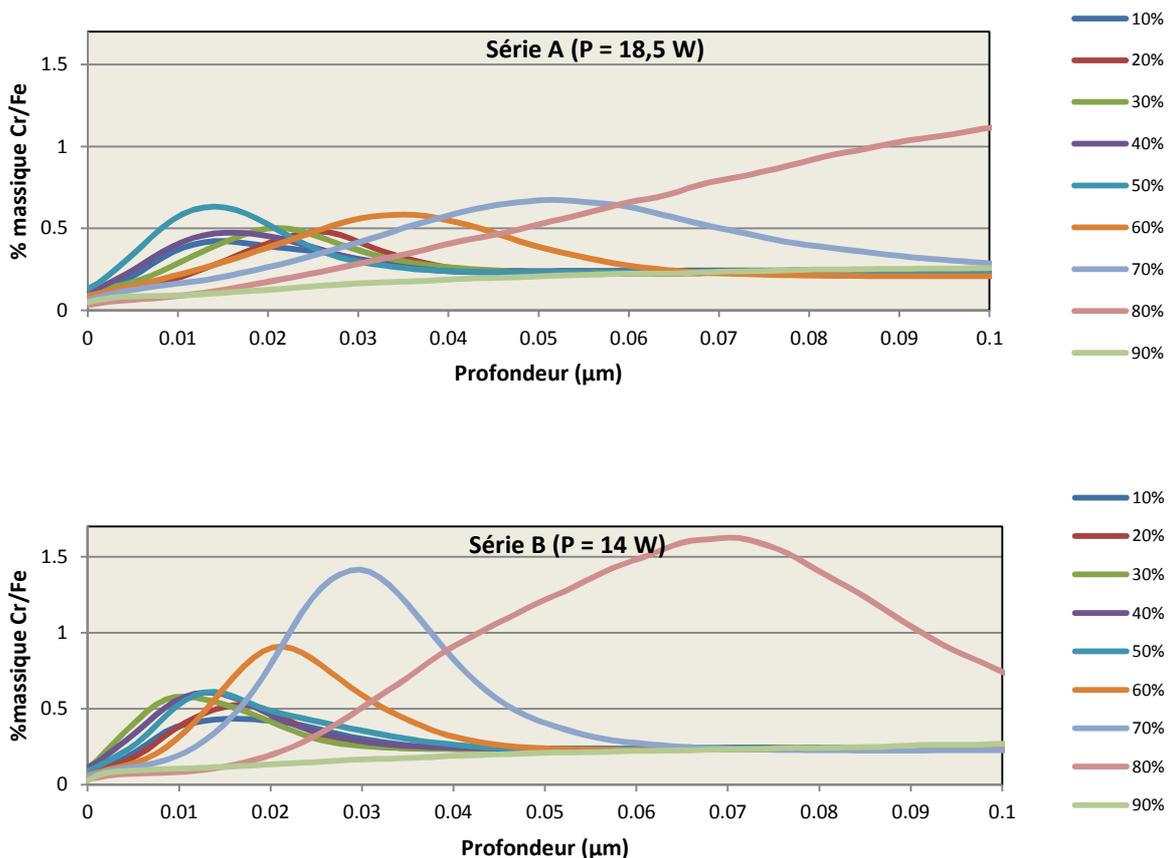
Figure 80 : Superposition des profondeurs d'enrichissement en chrome pour les différentes séries

3.1.3.3. STRUCTURE DE LA COUCHE D'OXYDE

La lutte contre la corrosion étant avant tout un phénomène de surface, il est primordial de s'intéresser à la composition du film d'oxyde au niveau du contact avec la solution agressive, soit sur les tout premiers nanomètres. Outre les proportions de fer et de chrome, il faut s'intéresser à l'arrangement de l'un par rapport à l'autre ; en d'autres termes, la couche d'oxyde en contact avec la solution est-elle plus riche en chrome ou en fer ?

La couche d'oxyde des aciers inoxydables austénitiques est composée de l'empilement d'un oxyde de fer sur un oxyde de chrome [M.G.S Ferreira, 2002], [L.J Oblonsky, 1998]. Néanmoins, cet arrangement peut être modifié par le mode d'élaboration de l'acier. Ainsi lors d'un laminage à froid (comme dans le cas de notre acier), un enrichissement en fer dans le film passif a été observé [M. Houmard, 2005].

Les calculs des rapports Cr/Fe pour les différents traitements laser mettent en évidence que pour les séries A et B, le rapport Cr/Fe est inférieur à 1 (à l'exception des recouvrements élevés), alors que pour les séries C et D, pour la plupart des recouvrements, le rapport Cr/Fe est supérieur à 1 (Figure 81).



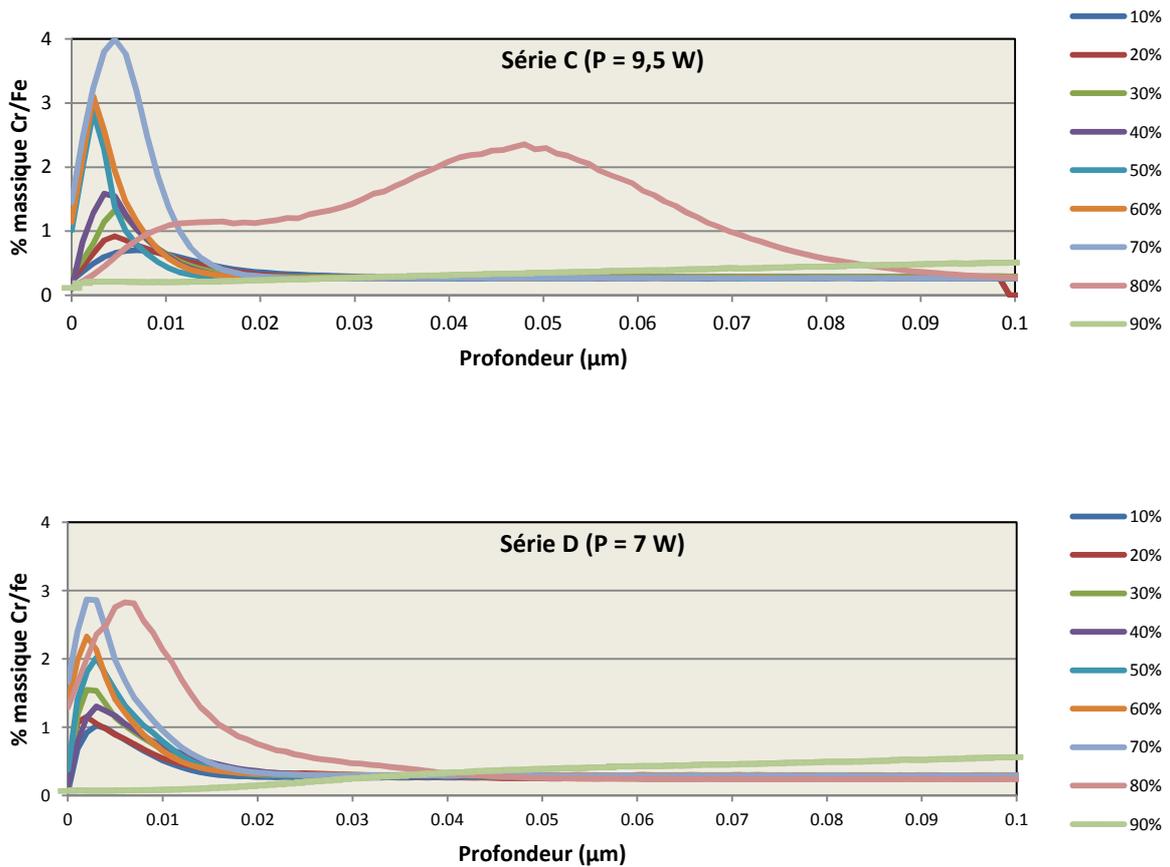


Figure 81 : Variation du rapport Cr/Fe avec le taux de recouvrement pour les séries A, B, C et D

Ainsi, pour les séries C et D, les premiers nanomètres sont constitués d'un oxyde riche en chrome, alors que pour les séries A et B, les premiers nanomètres sont constitués d'un oxyde riche en fer. On distingue une fois de plus deux familles de traitement laser.

Par ailleurs, il apparaît une certaine tendance : le rapport Cr/Fe semble augmenter avec la puissance et le recouvrement.

Pour expliquer ce phénomène, deux hypothèses sont proposées :

Pour la série C et D, seul le régime de fusion est atteint :

$$\Delta H_{\text{fusion}}(\text{Cr}) = 16,9 \text{ kJ/mol} > \Delta H_{\text{fusion}}(\text{Fer}) 13,8 \text{ kJ/mol.}$$

$$T_{\text{fusion}}(\text{Cr}) = 1857^{\circ}\text{C} > T_{\text{fusion}}(\text{Fer}) = 1535^{\circ}\text{C}$$

Le fer entrera plus facilement en fusion (son enthalpie de fusion est plus faible) et plus rapidement (sa température de fusion est plus basse) que le chrome.

A l'inverse, pour les séries A et B, la température de vaporisation du matériau est atteinte localement comme l'atteste la présence de la couronne d'ablation.

Or cette fois ci :

$$\Delta H_{\text{vaporisation}} (\text{Cr}) = 344,3 \text{ kJ/mol} < \Delta H_{\text{vaporisation}} (\text{Fer}) = 349,6 \text{ kJ/mol}$$

$$T_{\text{vaporisation}} (\text{Cr}) = 2670^\circ\text{C} < T_{\text{vaporisation}} (\text{Fer}) = 2750^\circ\text{C}$$

Dans ce cas, le chrome se vaporisera davantage que le fer, d'où la présence d'oxyde de fer avant l'oxyde de chrome pour les échantillons de ces deux séries.

Cette inversion de propriétés thermodynamiques, que l'on soit à la température de fusion ou d'ablation est intéressant pour expliquer pourquoi la partie externe de la couche d'oxyde est plus riche en chrome qu'en fer pour des traitements laser au régime fusion et inversement au régime ablation. Néanmoins, encore une fois, nous sommes dans des conditions hors équilibre et les lois de la thermodynamique ne sont plus totalement justifiées. Il ne faut pas perdre de vue que les températures de fusion et de vaporisation ainsi que les enthalpies sont données pour des cristaux de fer et de chrome pur, or ces enthalpies représentent l'énergie à fournir pour rompre des liaisons fer-fer ou chrome-chrome. Dans notre cas, il faut plutôt considérer l'acier dans son intégralité avec des liaisons fer-chrome où l'ensemble entre en fusion.

Une autre explication peut être envisagée. Au cours de la solidification, il se crée une interface entre le solide et le liquide, au niveau de cette interface appelée front de solidification, certains éléments auront tendance à être rejetés dans le bain liquide, d'autres dans le solide. Ce phénomène de ségrégation est basé sur la différence de solubilité des éléments entre la phase solide et la phase liquide. Ce phénomène dépend des gradients thermiques, et des vitesses de solidification, eux-mêmes dépendants des paramètres laser. Les vitesses du front de solidification sont fonction de la puissance, et peuvent gouverner la proportion d'éléments dans le bain liquide et expliquer les rapports Cr/Fe. Encore une fois, les vitesses de refroidissement étant ultra-rapides, ces phénomènes n'ont peut-être pas lieu.

3.1.3.4. EVOLUTION DE LA TENEUR DES AUTRES ELEMENTS

Même si le chrome est l'élément essentiel pour améliorer la résistance à la corrosion, nous allons nous intéresser brièvement aux autres éléments, qui, comme on a pu le voir dans le chap.1 §2.1, peuvent avoir un effet sur la résistance à la corrosion :

- Le manganèse

Alors que la teneur en manganèse dans le matériau initial est homogène en surface et dans le cœur (Figure 70), on constate un enrichissement en manganèse pour tous les traitements laser, mais pas dans les mêmes proportions (Figure 82). Si l'on considère les recouvrements inférieurs à 80 %, l'enrichissement maximal en manganèse se fait entre :

- 10 et 55 nanomètres pour la série A (P = 18,5 W)
- 8 et 32 nanomètres pour la série B (P = 14 W)
- 2 et 8 nanomètres pour la série C (P= 9,5 W)
- 2 et 6 nanomètres pour la série D (P= 7 W)

La puissance gouverne l'épaisseur de l'enrichissement. Effectivement, plus la puissance diminue, plus l'enrichissement se fait sur une faible épaisseur.

La puissance a aussi un effet sur la teneur de l'enrichissement en manganèse. Les enrichissements les plus élevés sont atteints pour les faibles puissances (séries C et D), alors qu'à plus haute puissance les teneurs de l'enrichissement sont plus faibles (séries A et B).

Le traitement laser permet donc d'atteindre des teneurs en manganèse de l'ordre de 20 % massique au lieu des 2 % de l'échantillon brut.

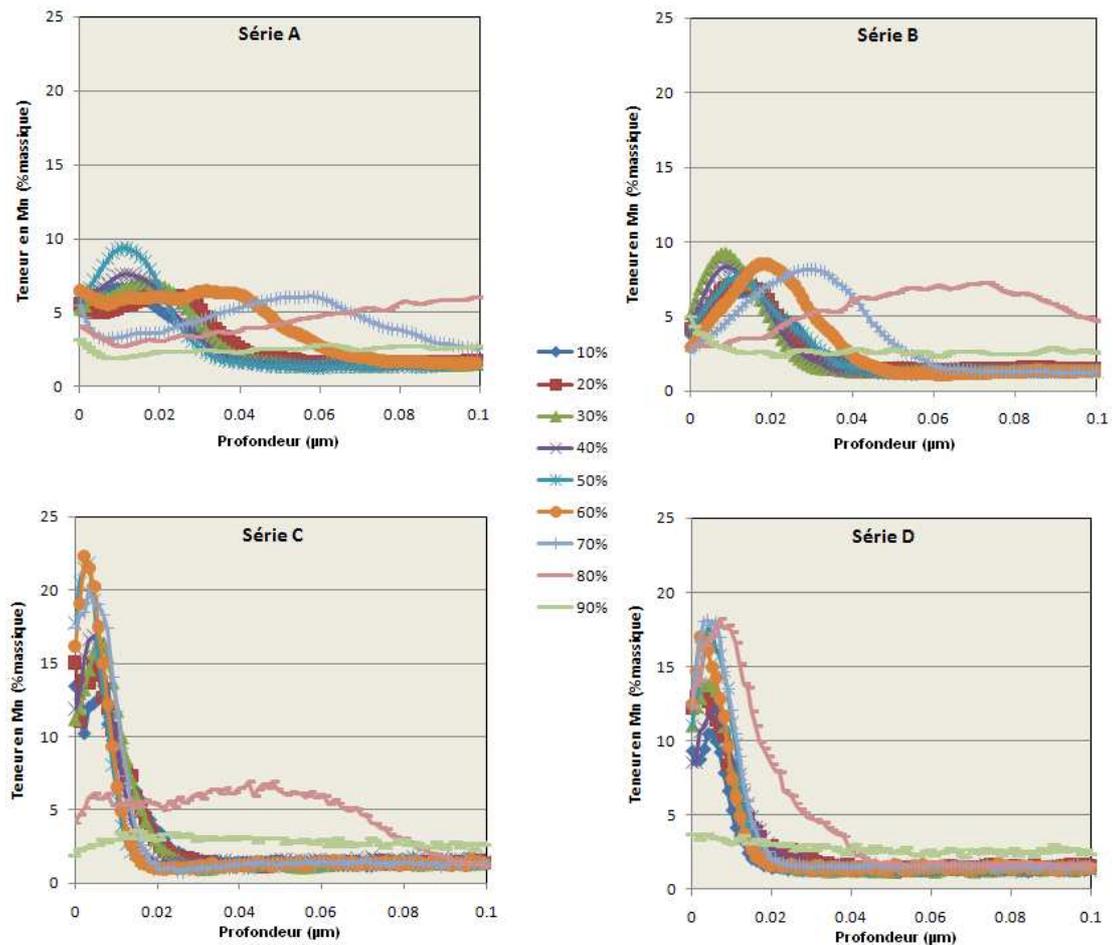


Figure 82 : Teneur en manganèse en fonction de la profondeur pour les différentes séries

Notons que les comportements des séries A et B tout comme les séries C et D sont assez semblables. Encore une fois, deux familles de traitement se distinguent.

L'influence du recouvrement sur l'enrichissement en manganèse est fonction de la puissance.

Plus la puissance est élevée, plus l'effet du recouvrement est visible. En effet, pour les séries A et B, plus le recouvrement est important, plus l'enrichissement en manganèse se fait sur une profondeur importante. Cet effet est visible pour les recouvrements compris entre 60 et 80 %. Pour les séries C et D, cet effet n'est plus visible que pour le recouvrement 80 %.

- Le silicium

Le comportement du silicium est identique à celui du manganèse. Il atteint, à l'extrême-surface, des teneurs de l'ordre de 17 % pour la série D au lieu des 5 % pour l'échantillon brut.

- Le molybdène

Nous ne pouvons pas tirer de conclusions fiables concernant l'éventuelle augmentation de la teneur en molybdène en surface, en raison de sa trop petite teneur dans l'acier inoxydable 304L égale à 0,32 %. Nous avons donc choisi l'acier inoxydable 316L pour étudier le comportement du molybdène avec un traitement laser. Les résultats sont présentés au chap.4 §7.

- Le soufre

Tout comme le molybdène, la teneur en soufre de l'acier inoxydable 304L est trop faible pour être étudiée par spectroscopie à décharge lumineuse. Nous allons donc étudier l'influence du traitement laser sur la teneur en soufre via les inclusions de sulfure de manganèse. Cette étude est présentée au chap.3 §3.3.

3.2. CARACTERISATION DES PROFILS CHIMIQUES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION

Tout comme avec un microscope électronique à balayage, on peut faire des analyses EDX en microscopie électronique à transmission. Dans ce cas, la taille de sonde est de 1 nm^3 . Le mode « scan-line » a été utilisé, et permet d'accéder au même type d'informations que par spectroscopie à décharge lumineuse (SDL), à savoir un profil de concentration des différents éléments en fonction de la profondeur.

Toutefois, il ne faut pas perdre de vue la différence d'échelle des analyses par SDL et par EDX (MET). La spectroscopie par décharge lumineuse analyse une surface de l'ordre de la dizaine de millimètres carrés contenant plusieurs zones de recouvrements. Les analyses des couches d'oxydes de différentes épaisseurs sont moyennées, tandis que par EDX (MET) la zone analysée est de l'ordre du nanomètre, l'analyse est donc beaucoup plus locale, et il n'est pas anormal de constater des différences de composition entre les deux analyses. C'est pourquoi, il ne faudra pas faire de comparaison directe entre les résultats obtenus par les deux méthodes d'analyse. Ces deux analyses apportent des informations différentes et sont complémentaires. De plus, le manganèse n'est pas pris en compte dans les analyses EDX (MET).

La préparation de lame par amincissement classique ne permet pas de faire des mesures sur des plages étendues, les zones analysées sont en réalité très proches les unes des autres, quelques centaines de nanomètres au plus. Cette distance est faible devant le diamètre du faisceau laser supérieur à $140 \mu\text{m}$, les analyses seront donc très locales. Le même type d'analyses doit donc être effectué sur des zones plus espacées, pour cela on utilise les lames préparées par abrasion ionique permettant une observation sur une

plage de quelques dizaines de micromètres, contenant à la fois le bourrelet de l'impact laser et deux zones distinctes de part et d'autre du bourrelet.

Echantillon Brut

Le profil de composition de l'échantillon brut, obtenu à partir d'une lame préparée par abrasion ionique, ne montre aucun enrichissement en chrome et la couche d'oxyde est essentiellement composée de fer. Du tungstène provenant de la couche protectrice (utilisée lors de la préparation de l'échantillon) a diffusé dans la couche d'oxyde et diminue la teneur massique des autres éléments. D'autres profils effectués à différents endroits de la surface conduisent à la même information : la couche d'oxyde de l'échantillon brut, principalement constituée d'oxyde de fer, mesure environ 10 nm d'épaisseur.

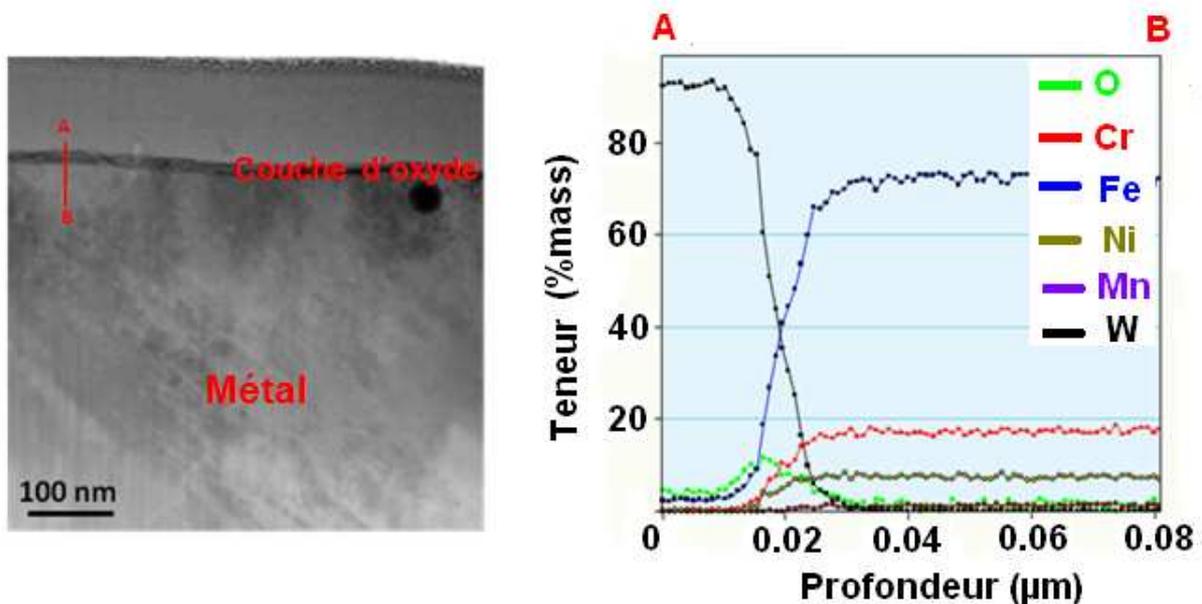


Figure 83 : Analyse MET-EDX de l'extrême-surface de l'échantillon Brut préparé par abrasion ionique

Echantillon B10

L'analyse de la Figure 84 montre une couche d'oxyde d'environ 50 nm d'épaisseur auxquels il faut retrancher les 5 premiers nanomètres correspondant à la résine. Ces analyses sont faites sur une zone où l'épaisseur de la couche d'oxyde est importante.

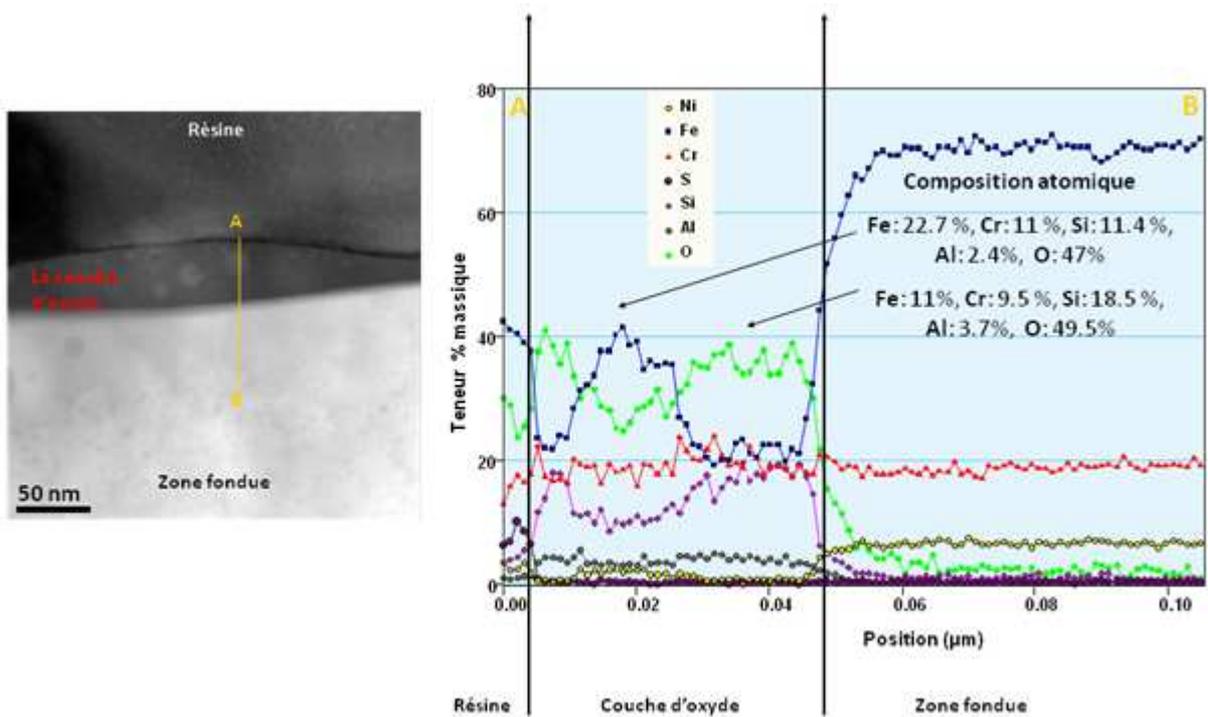


Figure 84 : Analyse EDX de l'extrême-surface de l'échantillon B10 sur une zone où l'épaisseur de l'oxyde est importante (épaisseur = 45 nm)

L'enrichissement en chrome à l'extrême-surface est très faible, en revanche il y a une forte augmentation des éléments mineurs comme le silicium et l'aluminium. La couche d'oxyde contient des cristallites circulaires riches en fer.

Afin de vérifier l'homogénéité de la couche d'oxyde, d'autres analyses ont été effectuées sur une autre zone, où la couche d'oxyde est fine (Figure 85).

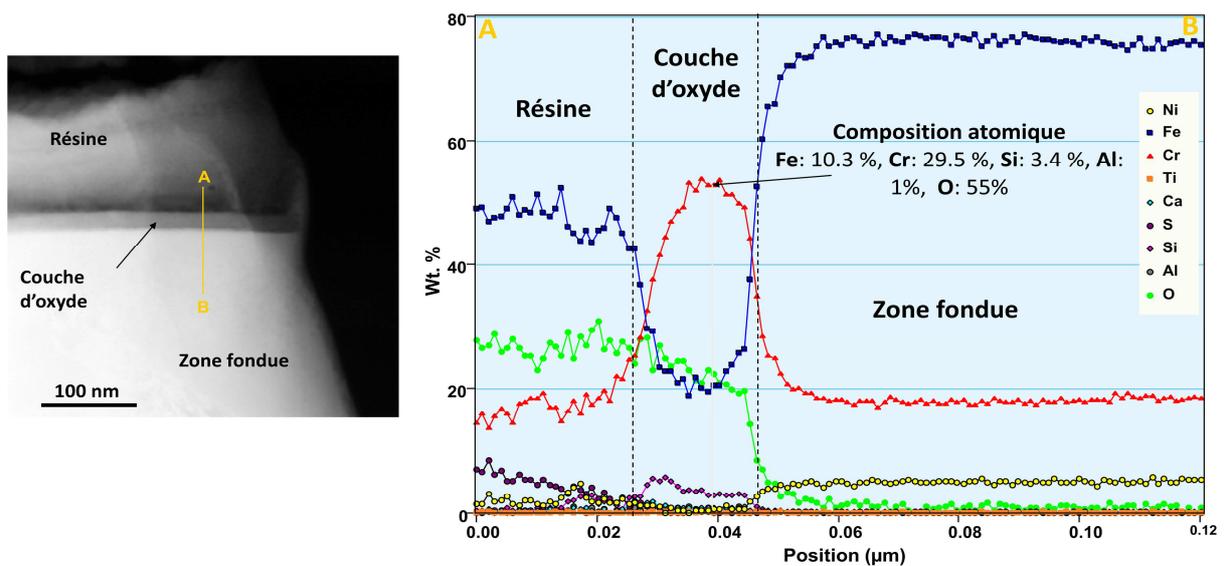


Figure 85 : Analyses EDX de l'extrême-surface de l'échantillon B10 sur une zone où l'épaisseur de l'oxyde est faible (épaisseur = 20 nm)

Les résultats confirment une couche d'oxyde plus fine avec une épaisseur d'environ 20 nanomètres. Cet oxyde a une composition différente de celui de la zone précédente, il est beaucoup plus riche en chrome et atteint des teneurs de plus de 50 % alors que la teneur en silicium et en aluminium a fortement chuté.

Une autre analyse a été effectuée dans une zone présentant des cristallites externes (Figure 86).

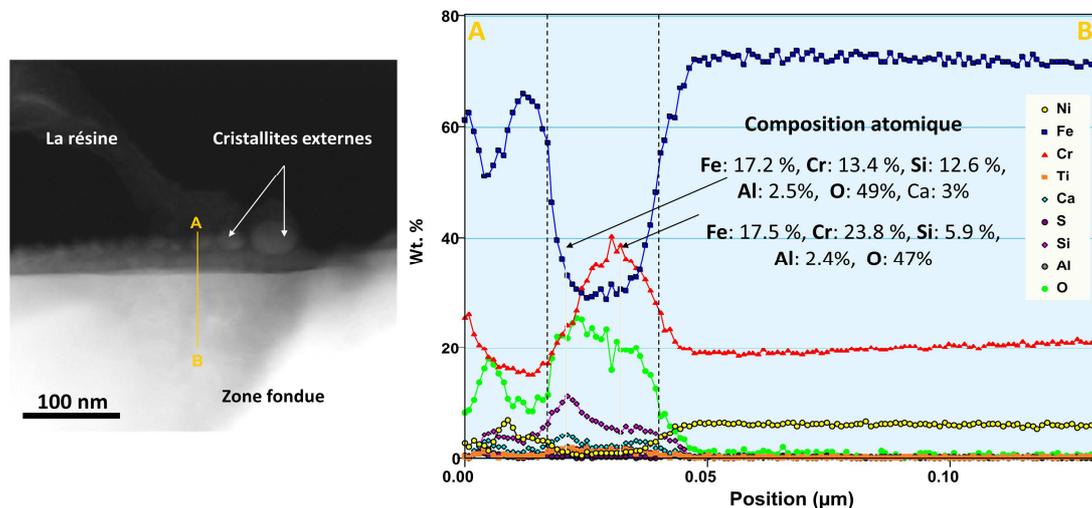


Figure 86 : Analyses EDX de l'extrême-surface de l'échantillon B10 sur une zone présentant des cristallites externes

L'épaisseur de la couche d'oxyde est la même que pour la zone précédente, soit 20 nanomètres. Elle est toujours riche en chrome mais dans une moindre mesure. Le rapport Cr/Fe est supérieur à 1 au milieu de la couche d'oxyde.

Le cristallite traversé a sensiblement la même composition que celui de la première analyse Figure 84.

Ces trois analyses montrent que l'épaisseur de couche d'oxyde varie entre 20 et 45 nanomètres.

La couche d'oxyde a une composition inhomogène à l'échelle de l'analyse, avec soit des enrichissements en chrome allant jusqu'à 55 % massique, soit aucune augmentation constatée. Les analyses de la Figure 87 montrent bien l'hétérogénéité de la couche d'oxyde en fonction de sa position dans l'impact laser. La zone externe, le bourrelet et la zone d'impact sont celles déjà définies sur la Figure 58. La teneur en chrome chute dans la couche d'oxyde au niveau de la zone externe au cratère et du bourrelet, alors qu'elle augmente au niveau de la zone d'impact. Le profil de composition de la zone d'impact est difficile à exploiter, la présence anormale d'oxyde de silicium provient de pollution dans la zone noire, correspondant à un retrait non désiré entre la couche de tungstène et l'oxyde. Au niveau de la zone d'impact Figure 87, l'augmentation brusque de la teneur en fer dans la partie externe de la couche d'oxyde est difficile à expliquer, on peut l'associer à la présence d'un cristallite riche en fer, d'un oxyde bicouche, ou de pollution dans la zone de retrait.

La présence de tungstène provient de la résine, et les traces de gallium proviennent du faisceau utilisé pour l'usinage de la lame.

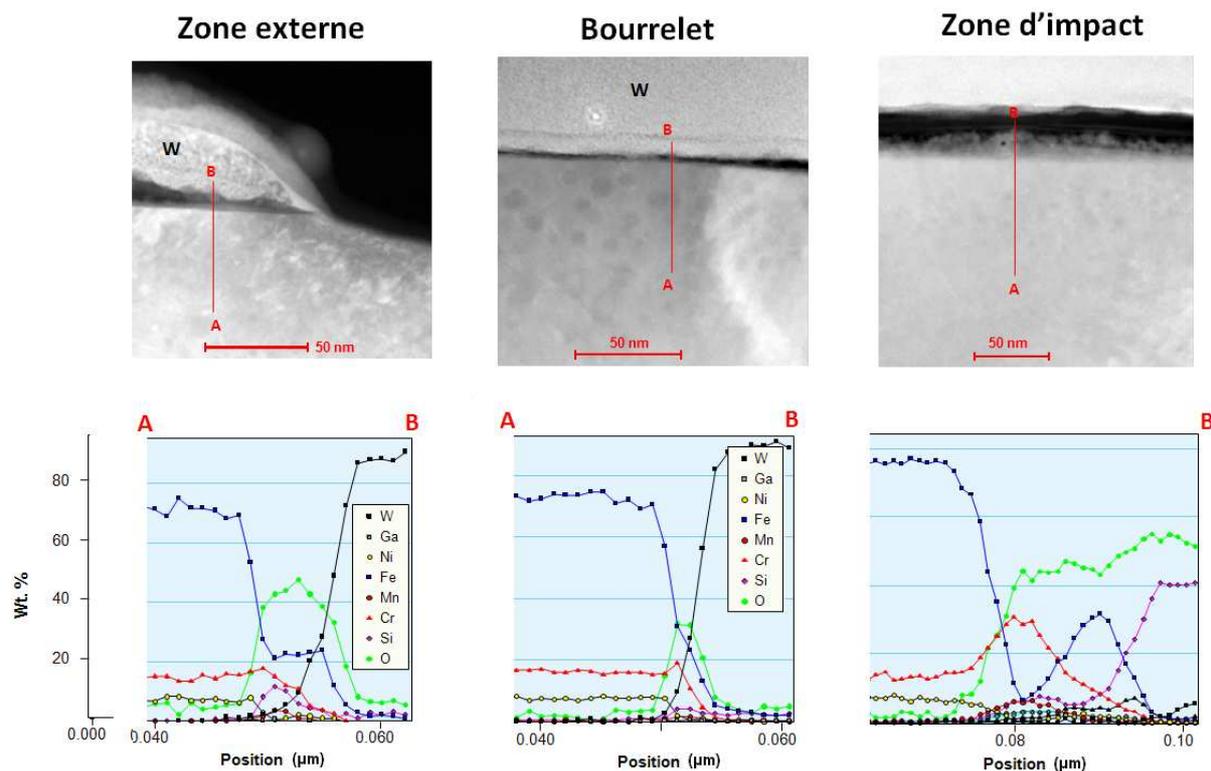


Figure 87 : Analyse EDX de trois zones caractéristiques de l'échantillon B10 préparé par abrasion ionique

Echantillon B50

La même approche a été utilisée pour caractériser trois zones de l'échantillon B50. Les résultats de la Figure 88 confirment les observations faites au §2.2.2.2 de ce chapitre concernant la présence d'un oxyde bicouche. On distingue bien deux couches de composition différente. La couche d'oxyde a une épaisseur de 35 nanomètres et est composée de deux sous-couches, l'une riche en fer repose sur une autre riche en chrome. La frontière entre les deux sous couches est clairement établie et la composition chimique est homogène au sein de chaque sous couche. L'enrichissement en chrome dépasse les 40 % et l'enrichissement en éléments mineurs, comme le silicium et l'aluminium, est beaucoup moins important que dans le cas de l'échantillon B10.

La courbe de l'oxygène décroît quelques nanomètres avant celle du chrome, on a donc un enrichissement en chrome métallique immédiatement sous la couche d'oxyde.

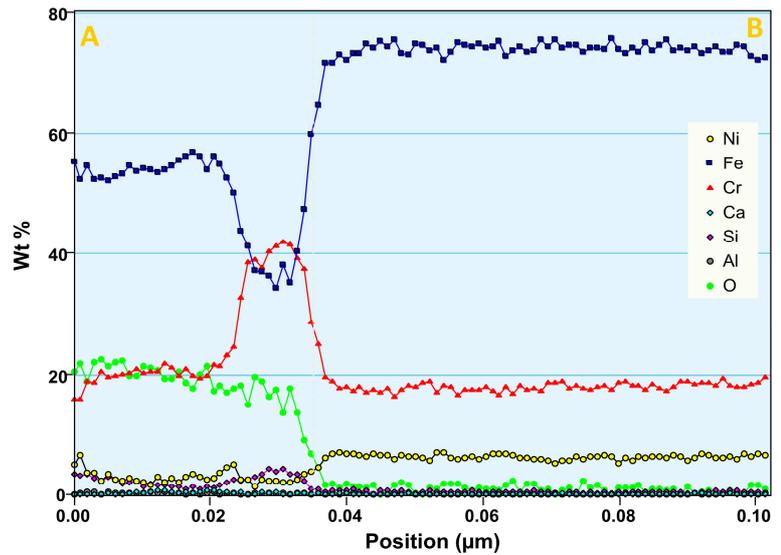
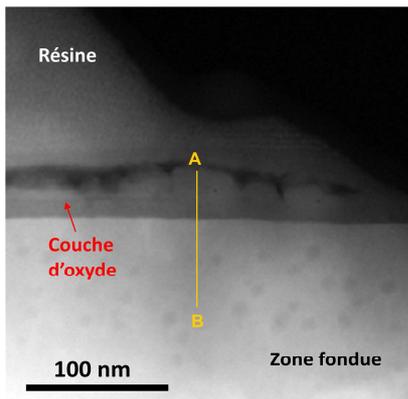


Figure 88 : Analyses EDX de l'extrême-surface de l'échantillon B50. Zone 1

Les résultats des analyses de la deuxième zone (Figure 89) sont en accord avec la première, on confirme l'existence d'une couche d'oxyde duplex avec la même distribution des épaisseurs, mais une teneur en chrome moins importante. Il y a toujours un enrichissement en chrome métallique sur quelques nanomètres immédiatement sous la couche d'oxyde.

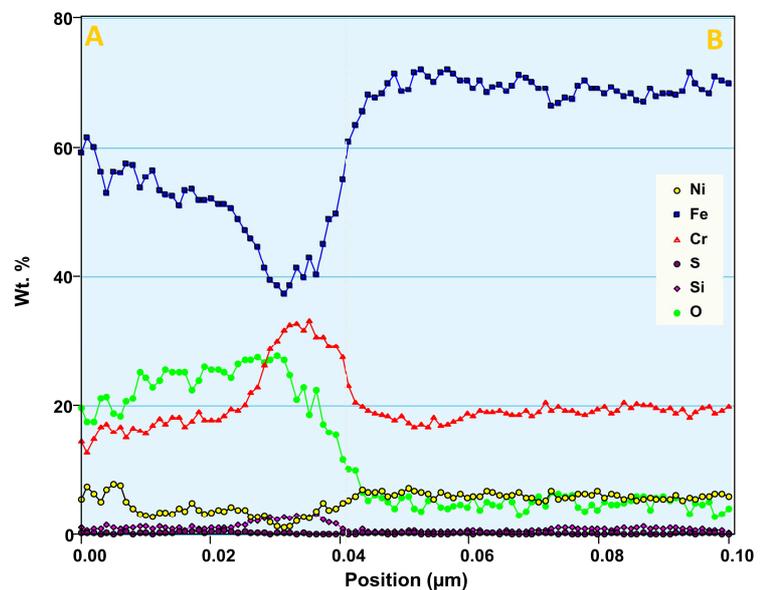
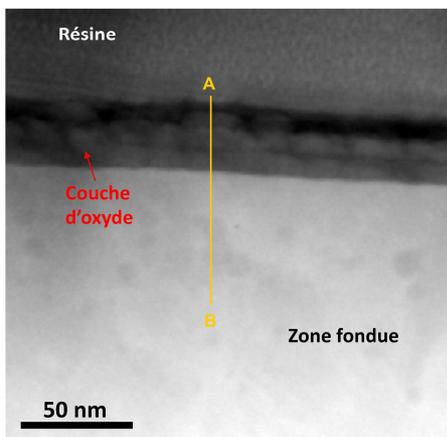


Figure 89 : Analyses EDX de l'extrême-surface de l'échantillon B50. Zone 2

Les résultats de la troisième zone (Figure 90) sont plus difficiles à exploiter. Visuellement, la présence de la couche duplex n'est pas évidente. Même si les profils de concentration sont du même type que les deux zones précédentes, et laissent présager l'existence des deux sous-couches, une teneur anormale en soufre sur les 20 premiers nanomètres laisse penser que l'on est dans la résine. Dans ce cas, l'oxyde serait composé d'une seule couche riche en chrome d'une épaisseur de 15 nanomètres environ. On constate encore un enrichissement en chrome métallique sur deux nanomètres entre la couche d'oxyde et le matériau volumique.

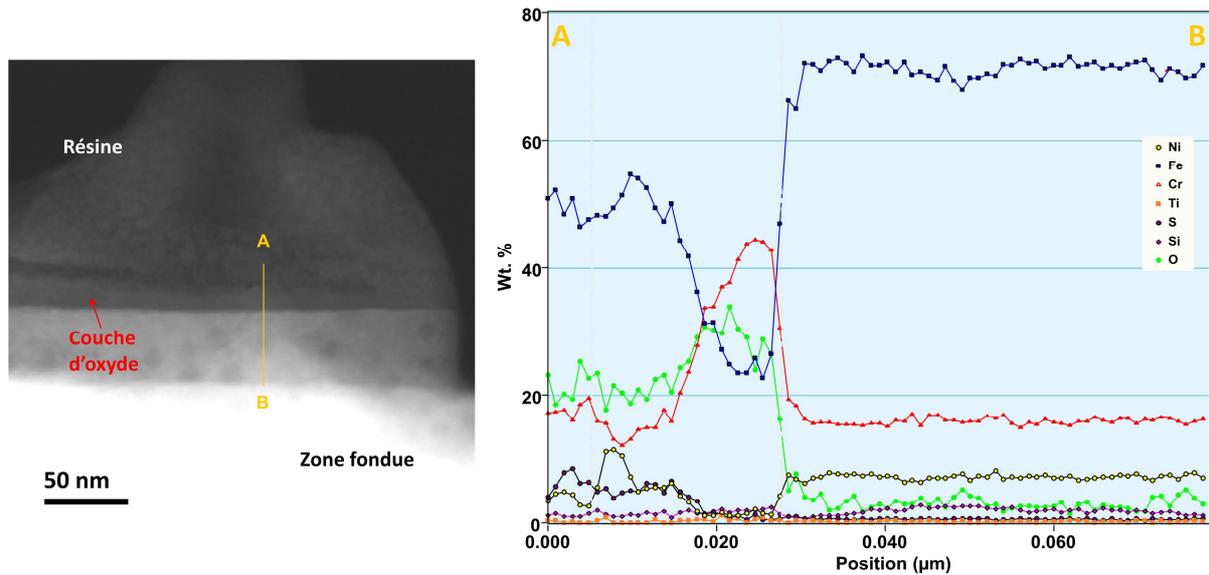


Figure 90 : Analyses EDX de l'extrême-surface de l'échantillon B50. Zone 3

Même si l'existence d'une bicouche semble confirmée, cette dernière n'est peut-être pas homogène, mais dans tous les cas un oxyde riche en chrome est présent. Ces analyses sont faites sur trois zones différentes, mais en réalité très proches les unes des autres, quelques centaines de nanomètres au plus, du fait de la préparation de lame par amincissement classique.

Le même type d'analyses doit donc être effectué sur des zones plus espacées, pour cela on utilise les lames préparées par abrasion ionique permettant une observation sur une plage d'environ 20 µm contenant à la fois le bourrelet de l'impact laser et deux zones distinctes de part et d'autre du bourrelet. Les résultats sont donnés à la Figure 91.

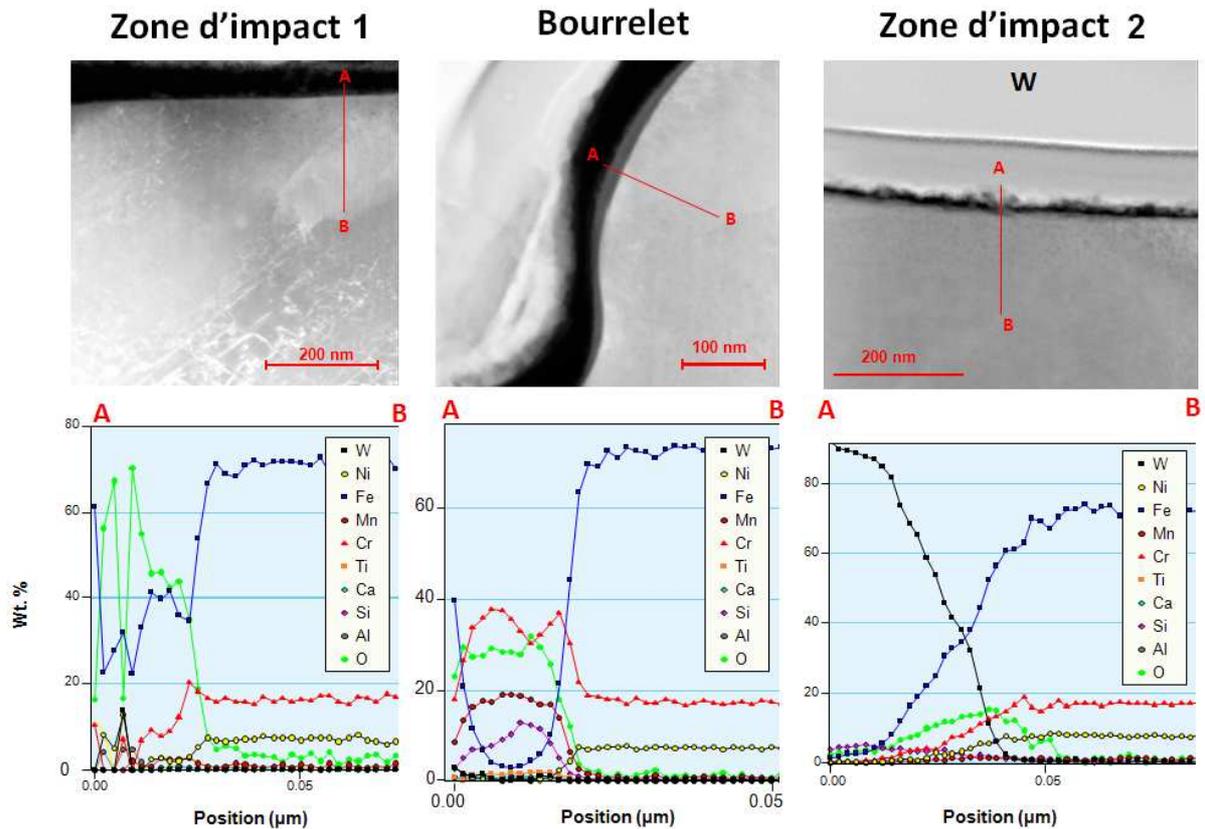


Figure 91 : Analyse EDX de trois zones caractéristiques de l'échantillon B50 préparé par abrasion ionique

Les profils de composition des zones d'impact 1 et 2 ont la même allure, et contrairement aux autres analyses Figure 88, Figure 89, Figure 90 pour ce même échantillon, aucune augmentation notable de la teneur en chrome dans la couche d'oxyde n'est observée. Quant à l'oxyde présent sur le bourrelet, il est continu et riche en chrome, et présente le même comportement que les analyses sur la lame préparée par amincissement ionique classique, laissant supposer que cette dernière a été préparée au niveau d'un bourrelet.

Les analyses faites sur ces échantillons montrent que la couche d'oxyde a une épaisseur et une composition variables suivant la zone de l'impact laser considérée. Pour l'échantillon B10, on assiste même à des variations de composition à une échelle locale.

L'épaisseur, la structure et la composition locale semble plus homogène pour l'échantillon B50 que pour l'échantillon B10. Pour l'échantillon B50, on observe un oxyde bicouche, avec une partie interne riche en chrome et une partie externe riche en fer. Pour l'échantillon B10, cette structure bicouche n'est pas visible, et les fortes teneurs en fer au niveau de l'extrême-surface sont associées à la présence de précipités.

Pour les échantillons B10 et B50 préparés par amincissement ionique classique, une augmentation de la teneur en chrome métallique est visible immédiatement après la couche interne de l'oxyde.

L'enrichissement en chrome de la couche d'oxyde se fait préférentiellement au niveau de la zone d'impact pour l'échantillon B10, et au niveau du bourrelet pour l'échantillon B50.

3.3. LES INCLUSIONS DE SULFURE DE MANGANESE

3.3.1. METHODOLOGIE DE L'ANALYSE

L'amorçage des piqûres se produit préférentiellement sur des hétérogénéités métallurgiques. Les sulfures de manganèse (MnS) sont très nocifs car instables en milieu aqueux et leur dissolution entraîne une acidification locale importante et un enrichissement en matières soufrées nocives. Les inclusions de sulfures de manganèse constituent des germes de piqûration extrêmement efficaces et sont connues pour être l'un des principaux sites d'amorçage de la corrosion par piqûration des aciers inoxydables [Z. Szklarska-Smialowska, 1972]. Il est donc important de s'intéresser à l'effet du traitement laser sur le nombre de ces inclusions.

La démarche est d'effectuer un comptage de ces inclusions avant et après traitement laser.

Néanmoins, dans le cas de l'acier inoxydable 304L, ces inclusions sont présentes en faible quantité et distribuées trop aléatoirement. Nous avons donc choisi d'effectuer cette étude sur l'acier inoxydable 303, qui est constitué des mêmes éléments et dans les mêmes proportions que le 304L, hormis le fait qu'il possède 0,15 % de soufre au lieu de 0,003 %. Le nombre d'inclusions est donc plus important, facilitant ainsi cette étude.

Pour le traitement de refusion de surface, les conditions sont un taux de recouvrement de 50 %, une puissance de 18,5 W, et l'échantillon est placé au plan focal (équivalent au traitement A50). La forte puissance a été privilégiée pour étudier l'éventuelle évaporation préférentielle du soufre et du manganèse. La dissolution des inclusions et la redistribution du soufre et du manganèse, sans re-précipitation ultérieure, est aussi supposée mieux assurée par des mouvements de convection plus violents. Le recouvrement de 50 % est choisi car il représente un recouvrement moyen, suffisant pour traiter la zone de façon homogène sans former de couche d'oxyde trop épaisse qui gênerait l'observation post-traitement.

Nous avons utilisé le logiciel d'analyse d'image «Esprit de Bruker» couplé au MEB pour calculer le pourcentage surfacique des inclusions de sulfures de manganèse sur une zone donnée. L'analyse d'image est faite à partir de contraste en niveaux de gris, et autorise une sélection par des exclusions morphologiques. Le premier travail a été de s'assurer par analyse EDX que les inclusions observées au microscope électronique à balayage étaient bien des inclusions de sulfure de manganèse.

Les zones observées avant et après traitement laser ne sont pas forcément les mêmes. En effet, il est difficile de les repérer avec précision étant donnée leur petite taille, inférieure à un impact laser. De plus, il est impossible de réaliser un impact laser précisément sur la zone caractérisée avant traitement laser, la zone traitée étant nécessairement plus grande. Ce traitement d'une zone plus importante entraînerait la disparition de tout repère, qui aurait pu être réalisé, par exemple, au micro-indenteur.

Ainsi, le second travail a été de déterminer une zone avec une superficie précise et suffisamment représentative d'une densité surfacique d'inclusions quasi constante. De plus, les grandissements doivent être choisis en accord avec le logiciel, pour permettre une analyse d'image optimale. Sur des panels de 15 pages d'images, l'écart-type minimal de la moyenne des densités surfaciques, couplé à des paramètres d'analyse d'images optimaux, est atteint pour un grandissement X2000, qui correspond à une surface de 63 X 48 μm^2 .

3.3.2. INFLUENCE DU TRAITEMENT LASER

Sur ces 15 images, la moyenne du pourcentage surfacique de la phase MnS est de 1,91 % avec un écart type de 0,57 %. La Figure 92 rassemble une image MEB d'une zone, avant traitement laser, et l'analyse d'image correspondante.

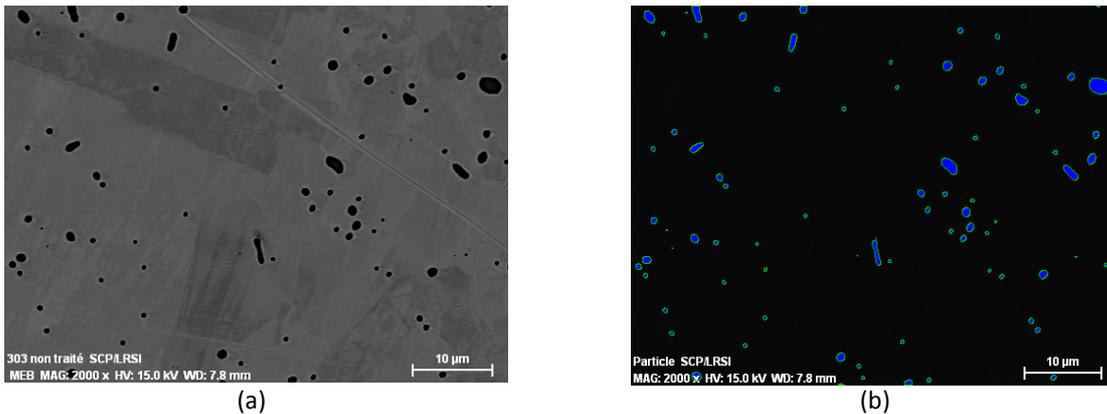


Figure 92 : (a) image MEB (électrons rétrodiffusés) d'une zone avant traitement laser, et (b) l'analyse d'image correspondante

Après traitement laser, sur un panel de 15 zones de taille identique à celles caractérisées avant traitement, la moyenne du pourcentage surfacique de la phase MnS est de 0,27 % avec un écart type de 0,16 %. Grâce au traitement laser, le nombre d'inclusions de sulfure de manganèse a été divisé par 7.

Une image d'une zone caractéristique, choisie parmi les 15, après traitement laser, ainsi que son analyse d'image correspondante sont présentées à la Figure 93.

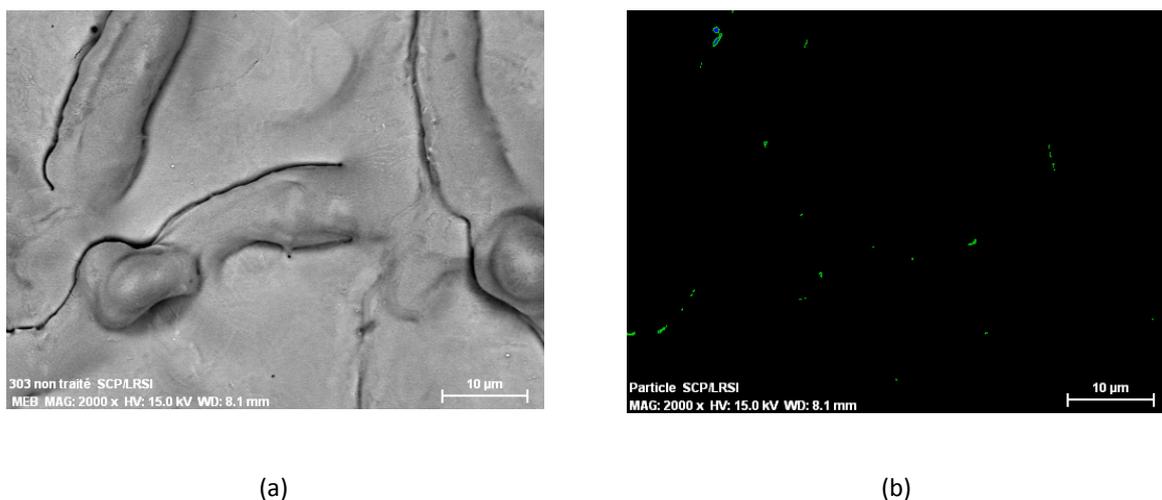


Figure 93 : (a) image MEB d'une zone après traitement laser, et (b) l'analyse d'image correspondante

D'autres exemples d'images ainsi que leurs analyses correspondantes, avant et après traitement laser, sont présentées en annexe 5.

Les inclusions de sulfure de manganèse présentes à la surface ont pour la plupart disparu, grâce au traitement laser. Néanmoins en condition d'utilisation, l'usure d'un acier traité pourrait mettre à nu les inclusions volumiques de sulfure de manganèse rendant de nouveau vulnérable le matériau.

4. MODIFICATIONS CRISTALLOGRAPHIQUES

Le chap.1 §2.2 a permis de montrer qu'une faible variation de certains éléments chimiques (alpha-gènes ou gamma-gènes) peut entraîner des modifications cristallographiques. Lors de la fusion de l'extrême-surface du matériau, suivie de la solidification ultra-rapide, le chrome et des éléments mineurs diffusent préférentiellement vers la surface, et suivant les paramètres laser, certains éléments comme le manganèse s'évaporent en partie [E. McCafferty, 1986].

Cette nouvelle composition de surface est susceptible de modifier les proportions de ferrite et d'austénite.

De plus, les vitesses de solidification étant ultra-rapides, des conditions hors équilibre peuvent s'établir et des phases hautes températures peuvent être piégées à l'ambiante. Ainsi, on peut retrouver de la ferrite delta piégée à température ambiante comme l'illustre le diagramme de phases Figure 94 [O. Akgun, 1995].

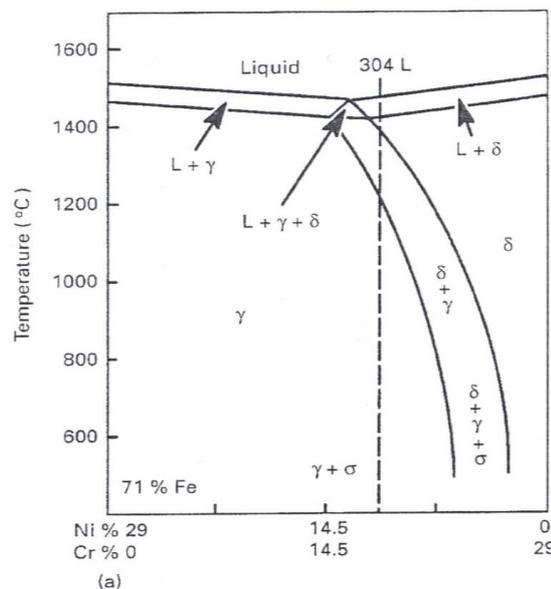


Figure 94 : Diagramme de phases pseudo binaire pour l'acier inoxydable 304L [O. Akgun, 1995]

4.1. ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

4.1.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES

La diffraction des rayons X (DRX) en mode normal (90°), et sous incidence rasante a été utilisée pour caractériser la structure cristallographique des échantillons avant et après les différents traitements laser.

L'appareil utilisé dans le cadre de ces analyses est un Philips Panalytical XpertMPD. La radiation K_{α} du cobalt est générée à 45 kV et 40 mA.

En mode rasant, l'angle d'incidence est fixé à 0,6° et l'ouverture du faisceau est de 1/16°. Le temps d'acquisition est de 40 secondes et le pas est de 0,040°, soit une vitesse de 0,001°/s. Les échantillons sont toujours positionnés dans le même sens afin de limiter la contribution d'orientations privilégiées.

En mode rasant, la profondeur P de pénétration des rayons X est estimée par l'équation 31 :

$$P = 1 / [\mu [\cos(\beta/2 - \alpha) / \sin \alpha + \cos(\beta/2 + \alpha) / \sin(\beta - \alpha)]] \quad \text{Équation 31}$$

μ est le coefficient linéaire d'absorption de la phase qui diffracte en m^{-1} , α l'angle d'incidence en radian et β l'angle diffracté en radian.

La profondeur de pénétration des rayons X, dans notre étude est évaluée entre 50 et 170 nm suivant l'angle de diffraction compris entre 10 et 130°.

Afin de suivre l'évolution de la ferrite avec les différents traitements laser, nous avons utilisé la méthode de comparaison directe pour évaluer la teneur en ferrite pour chaque échantillon [B. Cullity, 1978], [C.T. Kwok, 1998] à l'aide de l'équation 32 où I_{γ} représente l'intensité du pic de diffraction (111) de l'austénite (à 51,1°), et I_{δ} l'intensité de pic de diffraction (110) de la ferrite (à 52,3°).

$$C_{\delta} = (1 + 1,25 I_{\gamma} / I_{\delta})^{-1} \quad \text{Équation 32}$$

Ainsi, P.H. Chong et al [P.H. Chong, 2004], en utilisant un laser continu Nd : YAG laser à 3 kW (taille de faisceau : 2x13 mm², profondeur fondue de plusieurs centaines de micromètres), ont réussi à former de la ferrite à partir d'un matériau 304L purement austénitique.

L'effet de la ferrite sur la résistance à la corrosion est néanmoins toujours sujet à controverse, certains auteurs annoncent un effet bénéfique, d'autres, néfaste [P.E. Manning, 1980].

La présence de ferrite, lorsqu'elle est considérée comme bénéfique, réduit la croissance verticale des piqûres. De plus, le soufre se dissout mieux dans la ferrite ce qui rend cet élément moins disponible pour former les inclusions néfastes de sulfure de manganèse [O. V. Akgun, 1995].

De même, la vitesse de refroidissement semble jouer un rôle très important sur le taux de ferrite conservé à température ambiante [O. Vedat Akgun, 1995]. Les vitesses de refroidissement dépendent du temps après impact laser et de la profondeur dans le matériau [C. Cui, 2008], les teneurs en ferrite vont donc varier avec la profondeur. Ainsi, O.V. Akgün et al ont vu des gradients de concentration de ferrite allant de 9,9 vol% à l'interface substrat/zone fondue à 4,3 vol% à la surface. Néanmoins, ces traitements avec des lasers continus de hautes puissances affectent des profondeurs de plusieurs centaines de micromètres, alors que dans notre cas la zone fondue est d'environ 1 μm , d'où l'intérêt de réaliser des caractérisations en mode rasant.

4.1.2. RESULTATS

La Figure 95 représente le diagramme de diffraction des rayons X en mode normal (90°) (a) et en mode rasant (b) pour l'échantillon de 304L brut servant de référence.

Les diagrammes utilisés pour déterminer la structure des aciers présentés dans le chapitre 1-2 prévoient des teneurs en ferrite comprises entre 0 et 10 % pour l'acier inoxydable 304L. On trouve une teneur en ferrite de 6,4 % pour l'analyse en mode normal (90°) ce qui est en accord avec les prévisions.

Pour l'analyse en mode rasant, Figure 95 (b), la teneur en ferrite s'élève à 49,2 %.

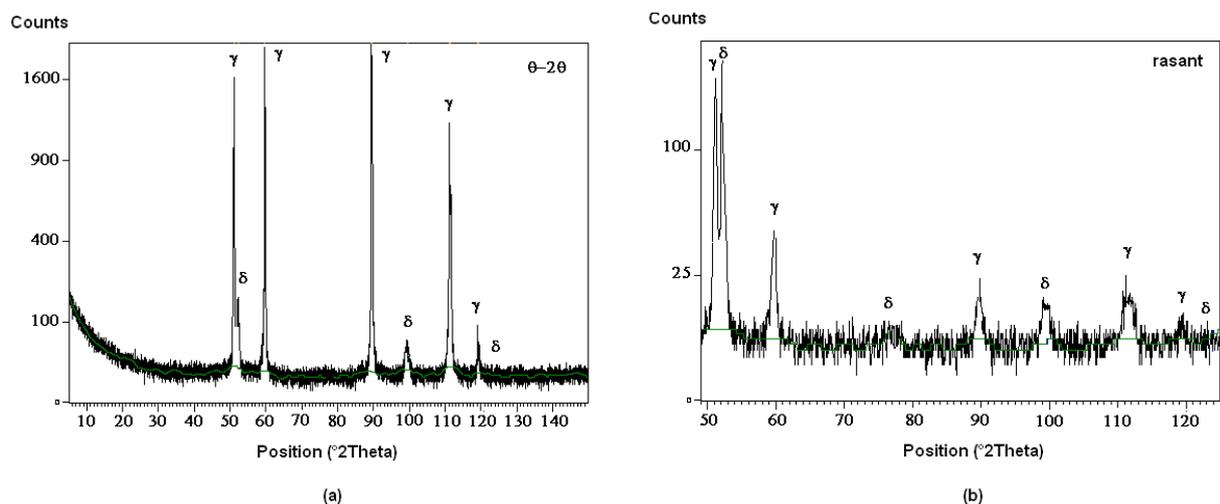


Figure 95 : Diffractogrammes de l'échantillon 304L Brut obtenus par DRX en mode normal (90°) (a) et en mode rasant (b) (γ = austénite, δ = ferrite)

Des études antérieures, menées au CEA, ont montré que sous l'action d'une déformation à froid, l'acier inoxydable 304L subit un durcissement [J. Pinguet, 2000]. Ce phénomène est désigné sous le nom de durcissement par écrouissage. L'origine de ce durcissement est liée au mouvement de plus en plus difficile des dislocations dont la densité croît avec la déformation. Sous l'effet d'une déformation à froid, l'austénite se

transforme en martensite, et, pour l'acier inoxydable 304L, plus le taux de réduction (taux de laminage) augmente, plus la dureté augmente et plus le taux de martensite augmente.

Les tôles d'aciers inoxydables que nous avons utilisées dans le cadre de cette étude sont laminées à froid. Il est donc très fortement probable que les pics identifiés comme de la ferrite correspondent à de la martensite d'érouissage et non à de la ferrite pour l'acier inoxydable 304L Brut. Néanmoins, les pics de la martensite et de la ferrite sortent aux mêmes angles et il est difficile de les distinguer. La martensite étant métastable, sa transformation inverse en austénite est possible lors du chauffage, il n'est donc pas anormal de la voir disparaître après un traitement laser.

Effectivement, les diffractogrammes des séries A, B et C, présentés aux Figure 96 et Figure 97 montrent la disparition totale de la ferrite pour les faibles recouvrements, puis la ferrite réapparaît progressivement lorsque le recouvrement augmente. Pour la série D, le comportement semble un peu différent, la ferrite diminue progressivement jusqu'à sa complète disparition lorsque le recouvrement augmente. Puis, elle réapparaît pour un taux de recouvrement égal à 90 %.

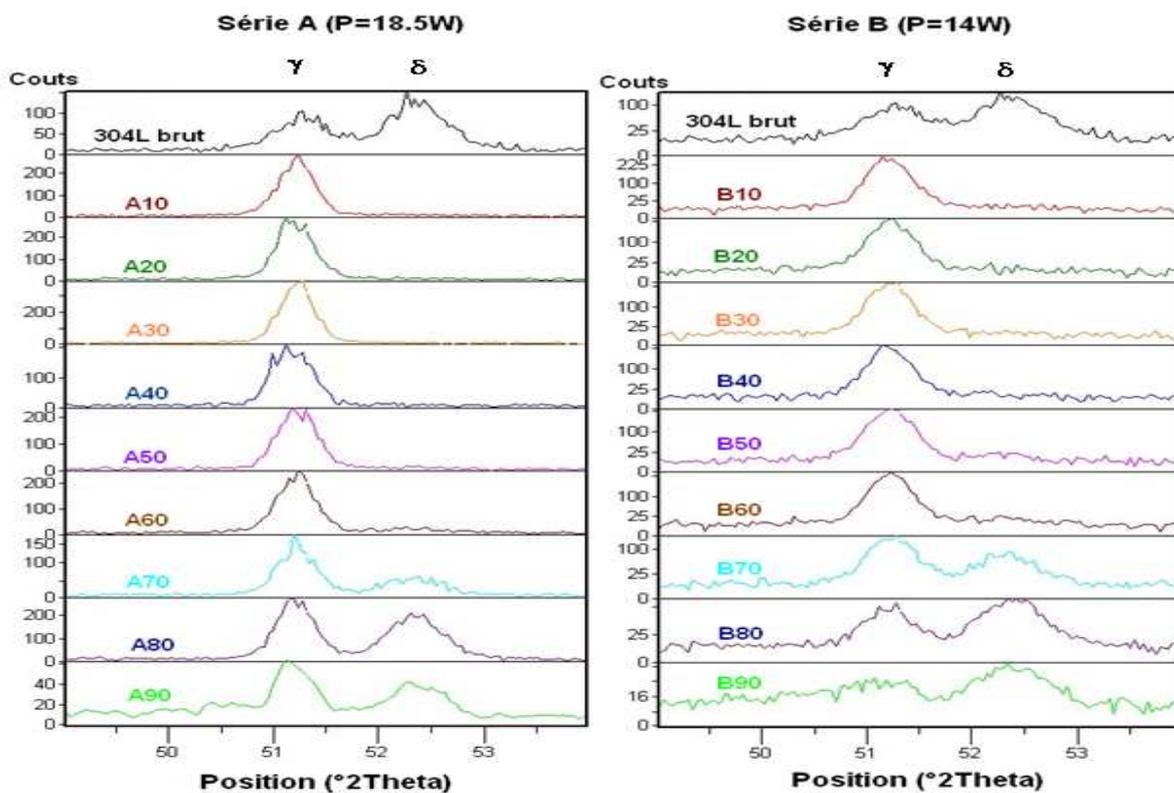


Figure 96 : Diffractogrammes des échantillons des séries A et B

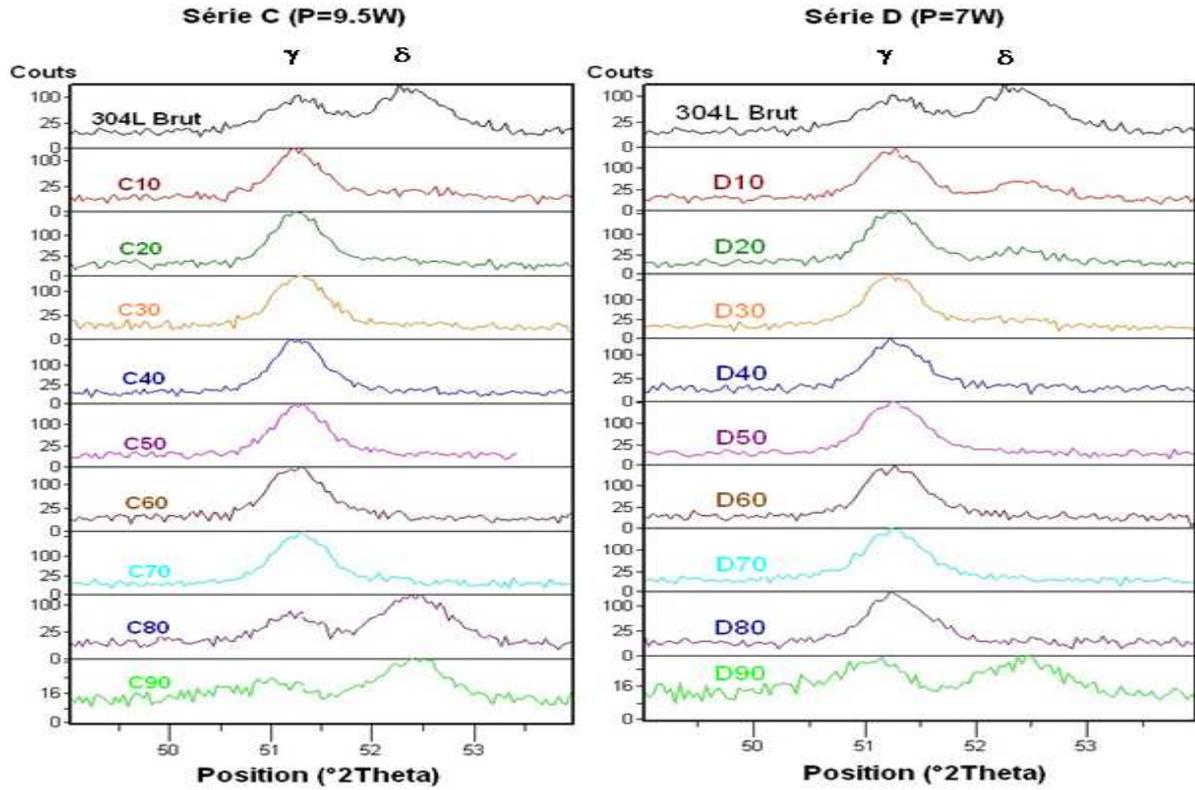


Figure 97 : Diffractogrammes des échantillons des séries C et D

Le taux de ferrite calculé à partir de l'équation 32 est représenté, Figure 98, en fonction du taux de recouvrement.

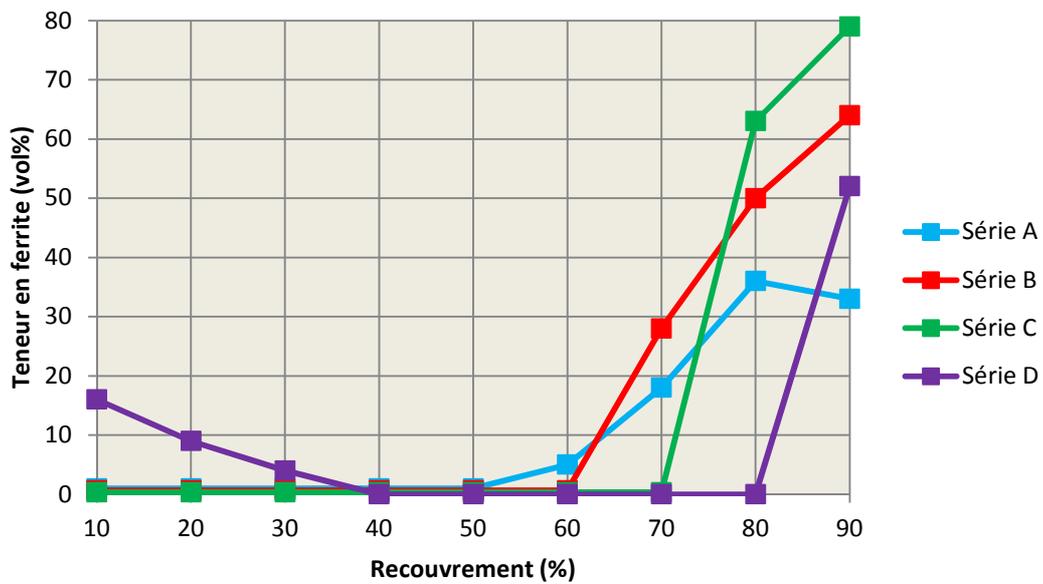


Figure 98 : Variation de la teneur en ferrite avec le recouvrement pour les séries A, B, C et D

On constate, à la lecture du Tableau 8, que la ferrite n'existe que lorsque les épaisseurs d'enrichissement en chrome sont supérieures à 30 nm. De plus, à ces recouvrements la teneur en chrome est généralement très élevée (cf tableaux en annexe 4). Le chrome étant un élément alpha-gène, il favorise la formation de ferrite et la stabilise.

Echantillon	δ (%)	z (nm)	Echantillon	δ (%)	z (nm)	Echantillon	δ (%)	z (nm)	Echantillon	δ ou M (%)	z (nm)
A10	-	<30	B10	-	<30	C10	-	<30	D10	16	<30
A20	-	<30	B20	-	<30	C20	-	<30	D20	9	<30
A30	-	<30	B30	-	<30	C30	-	<30	D30	4	<30
A40	-	<30	B40	-	<30	C40	-	<30	D40	-	<30
A50	-	<30	B50	-	<30	C50	-	<30	D50	-	<30
A60	7	39	B60	-	<30	C60	-	<30	D60	-	<30
A70	18	59	B70	28	33	C70	-	<30	D70	-	<30
A80	36	108	B80	50	73	C80	63	39	D80	-	<30
A90	33	578	B90	64	429	C90	72	270	D90	52	300

Tableau 8 : Teneur en ferrite (δ), en martensite (M) et épaisseur (z) de l'enrichissement en chrome correspondant pour les différents traitements laser

Dans nos conditions expérimentales, et aux angles considérés (49 à 54°) la profondeur du matériau analysée est de l'ordre de 80 nm. Lorsque l'épaisseur de la couche d'oxyde est inférieure à 80 nm, la microstructure analysée est donc celle de l'extrême-surface du matériau et de la couche d'oxyde. En revanche, lorsque la couche d'oxyde est supérieure à 80nm, les phases en présence correspondent uniquement à la microstructure de la couche d'oxyde.

La présence de ferrite, pour la série D aux faibles recouvrements, est en réalité de la martensite d'écroissage qui n'a pas disparue. La série D correspond à la plus faible puissance de traitement, l'énergie fournie au matériau durant le traitement laser est insuffisante pour faire disparaître la martensite d'écroissage du matériau brut. De plus, le diamètre du faisceau laser diminuant aux faibles puissances, pour les recouvrements compris entre 10 et 30 %, le chevauchement entre les impacts laser ne se fait plus. Il reste alors des zones non traitées correspondant au matériau brut (Figure 42).

4.2. ETUDE DE LA CRISTALLOGRAPHIE PAR DIFFRACTION ELECTRONIQUE

La Figure 99 présente les résultats des analyses par diffraction électronique de l'échantillon brut. La structure est un mélange de phase ferritique et austénitique comme le prévoient les diagrammes de structure de Delong et Schaeffer du §2.2 du chapitre 1. Les deux phases sont présentes aussi bien dans le volume qu'à la surface. La phase δ' correspond à des germes de phase ferritique à l'intérieur des macles γ .

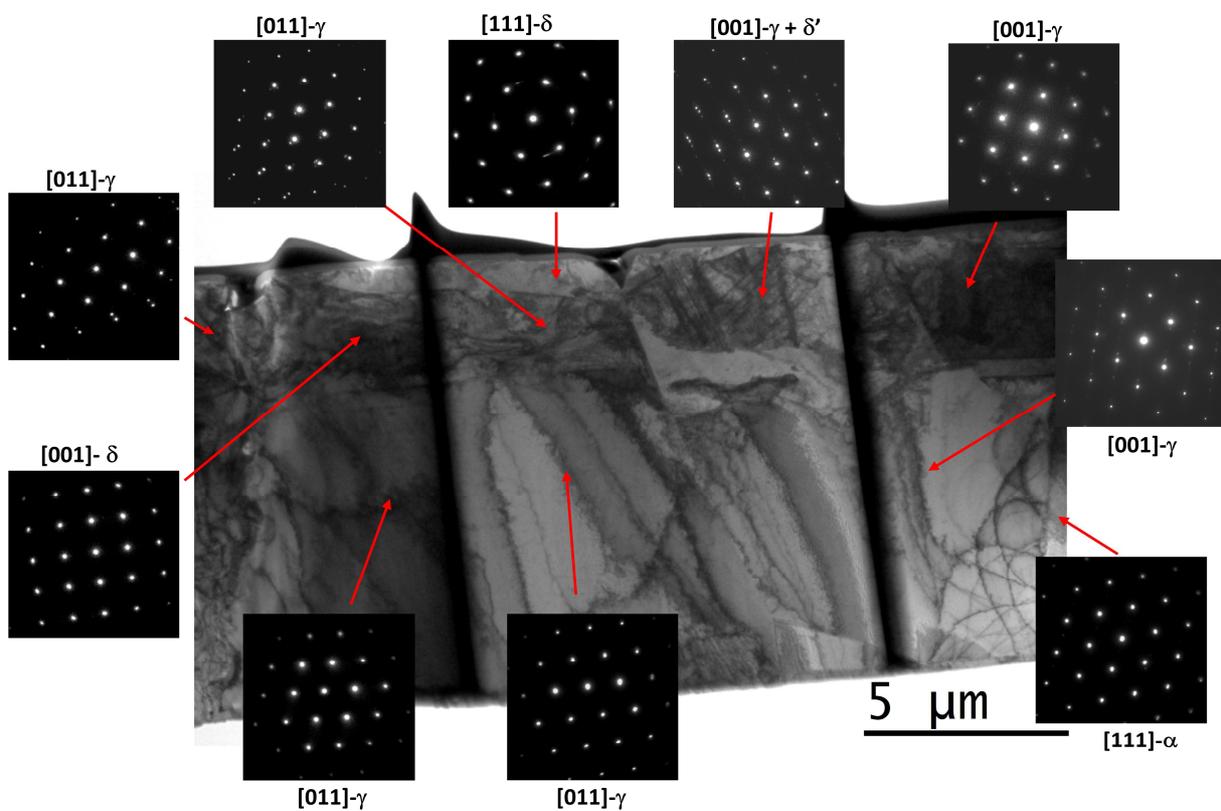


Figure 99 : Analyse de la structure de l'échantillon 304L brut par diffraction électronique

Les deux phases ferritique α et δ sont très difficiles à discriminer par diffraction électronique car le paramètre de maille est quasi identique. A l'extrême-surface il s'agirait plutôt de la phase δ qui se forme à haute température (étant donnée les vitesses de refroidissement) alors que dans le volume il s'agirait plutôt de la phase ferritique α .

Pour l'échantillon B10 (Figure 100), la répartition des deux phases semble plus organisée. La ferrite se situe au niveau de la surface sur le premier micromètre, alors que l'austénite se trouve dans le volume. La présence de ferrite avait déjà été annoncée à la Figure 62 au niveau de l'extrême-surface directement en contact avec la couche d'oxyde. Néanmoins aucune trace de ferrite n'est décelée par diffraction des rayons X en mode rasant alors que la profondeur de pénétration des rayons X estimée est de 80 nm et que l'épaisseur de la couche

d'oxyde est bien inférieure à cette valeur. Soit la profondeur de pénétration estimée est surévaluée, soit la zone analysée par diffraction électronique n'est pas représentative de l'ensemble de la surface. En effet, le faisceau de rayons X est plus large que l'échantillon (> 1 cm) et moyenne les résultats sur l'ensemble de la surface.

Figure 100 : Analyse de la structure de l'échantillon B10 par diffraction électronique

La surface de l'échantillon B50 est elle aussi constituée de ferrite comme le montrent les Figure 66 et Figure 101, néanmoins les germes δ' ont disparu. Le matériau dans son volume contient à la fois de la ferrite et de l'austénite.

Figure 101 : Analyse de la structure de l'échantillon B50 par diffraction électronique

5. CONCLUSIONS

Ce chapitre a permis de mettre en évidence les conséquences du traitement de refusion de surface par laser sur l'acier inoxydable 304L. En effet, grâce à ce traitement, les propriétés de surface du matériau sont modifiées. Nous avons démontré que les paramètres laser appliqués lors du traitement gouvernaient les modifications de morphologie, de composition chimique, de structure et de cristallographie.

Le type de laser que nous utilisons reproduit des conditions d'oxydation thermique à haute température en milieu gazeux. Les vitesses de montée en température et de refroidissement ultra rapides caractéristiques du traitement de refusion de surface par laser, nous placent cependant dans des conditions originales, qui sont éloignées de celles étudiées lors des oxydations en conditions stationnaires. On peut alors penser que la nature de l'oxyde thermique et ses défauts, sont du premier ordre pour l'amorçage des piqûres.

Le matériau de départ est inhomogène en termes de composition surfacique. De plus, l'énergie fournie à la surface lors d'un tir laser est différente au sein de l'impact et suit une distribution gaussienne. Pour ces raisons, la composition de l'oxyde induit à la surface après traitement est inhomogène et le recouvrement des tirs laser contribue à accentuer ce phénomène. Les analyses de composition de l'extrême-surface, à différentes échelles, ont mis en évidence ces variations de composition de l'oxyde.

Le traitement laser est responsable de la diminution de la densité surfacique des inclusions de sulfure de manganèse, qui selon la littérature, sont aussi des défauts de premier ordre pour l'amorçage des piqûres en milieu aqueux.

Cependant, les mécanismes fondamentaux responsables des modifications du comportement en corrosion ne sont pas toujours parfaitement compris et élucidés, ainsi, il ne faut pas perdre de vue l'importance d'un phénomène par rapport à l'autre, comme la teneur en chrome, la qualité de la couche d'oxyde native, le nombre, la nocivité et la morphologie des défauts métallurgiques. Toute la difficulté de cette étude réside dans la hiérarchisation de l'importance des phénomènes.

Il est donc nécessaire de quantifier la résistance à la corrosion des différents échantillons traités afin d'établir un lien entre modification des propriétés surfaciques engendrées par le traitement laser et résistance à la corrosion.

CHAPITRE 4 : MODIFICATION DES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES

1. INTRODUCTION

L'objectif de cette partie est de caractériser la résistance des matériaux traités par laser à la corrosion localisée, en particulier à la corrosion par piqûres. Plusieurs approches sont possibles pour caractériser cette sensibilité à la piqûration d'un alliage métallique.

Il existe des tests normalisés qui sont, soit des tests d'immersion, soit des tests mettant en jeu des méthodes d'essais issues de l'étude de la cinétique électrochimique.

- Le premier type de test, comme le test normalisé ASTM G48, consiste à immerger des échantillons d'acier inoxydable dans une solution de FeCl_3 à 6 % (solution oxydante agressive) pendant 72 heures. La solution d'essai est censée représenter la solution acide qui va se développer dans les micro-cavités créées que constituent les piqûres [J. R. Galvele, 1976]. Ce test est plus particulièrement destiné à évaluer la sensibilité à la propagation des piqûres. Le dépouillement des résultats du test consiste en un examen visuel, puis une étude macroscopique qui permet d'effectuer un comptage des piqûres et de faire une description de leur morphologie. L'examen visuel peut être complété par des mesures par perte de masse, etc.
- Le second type de test, comme le test normalisé ASTM G 61 est fondé sur une approche faisant appel à une méthodologie électrochimique. Ce test potentiodynamique est particulièrement adapté à l'étude de la corrosion par piqûration, de plus il est reconnu par le secteur industriel. Il consiste à réaliser une polarisation dynamique de la surface de l'alliage au contact d'un électrolyte, identique aux électrolytes que rencontre l'alliage en conditions réelles d'utilisation. Nous avons choisi directement un milieu très agressif, de l'eau salée à 30 g/L, afin de solliciter la résistance du matériau. La courbe dite de polarisation intensité/potentiel (I/E) enregistrée est riche en informations. Selon le domaine de potentiel exploré, elle permet notamment de connaître le domaine de passivation du matériau, le potentiel de piqûration du matériau qui correspond à la rupture de passivité.

Nous avons donc appliqué la mesure potentiodynamique, pour déterminer le potentiel de rupture ou potentiel de piqûre sur des aciers inoxydables après traitement superficiel par laser. Les aciers ainsi traités apparaissent donc pré-oxydés avant immersion en milieu liquide.

On a vérifié que la phase de polarisation dans le domaine dit "cathodique" ne conduisait pas à une réduction du film d'oxyde formé au cours du traitement laser. Par contre, les essais de polarisation sont conduits sur une surface oxydée pouvant contenir de défauts, non seulement structuraux comme des écarts à la stœchiométrie, mais également des défauts morphologiques comme des fissures ou des pores. L'existence de ces défauts est à prendre en compte dans l'analyse des valeurs de potentiels mesurés.

2. PROCEDURE EXPERIMENTALE

Etant donné que le potentiel de piqûre est difficile à déterminer de façon précise du fait de la nature stochastique de la corrosion par piqûration [Shibata, 1977], nous avons réalisé cinq mesures potentiodynamiques par échantillon.

Une photo du montage est donnée Figure 102.

La cellule est cylindrique, avec une double paroi permettant la circulation d'eau en circuit fermé, et maintenue à 25°C grâce à un bain thermostaté. Le volume de la solution est de 250 mL et les électrodes sont séparées par une distance de 11 cm. L'électrode de référence est blindée avec de l'aluminium, et nous utilisons un filtre de 5 Hz pour limiter les interférences avec les instruments environnants.

L'échantillon est positionné sur une des faces de la cellule d'essai et la surface (1 cm^2) en contact avec l'électrolyte (milieu NaCl 30 g/L aéré et agité) est délimitée par un joint plan en PTFE (Téflon®). Notons qu'il existe un risque de formation de crevasse qui a été pris en compte dans le dépouillement des résultats (voir tableau 14). Avant d'effectuer le balayage en potentiel (potentiel cathodique vers potentiel anodique) le système est laissé au repos pendant une heure pour stabiliser son potentiel libre. La surface est ensuite polarisée à une vitesse de 0,166 mV/s grâce à un potentiostat Gamry Assus 582 contrôlé par ordinateur.

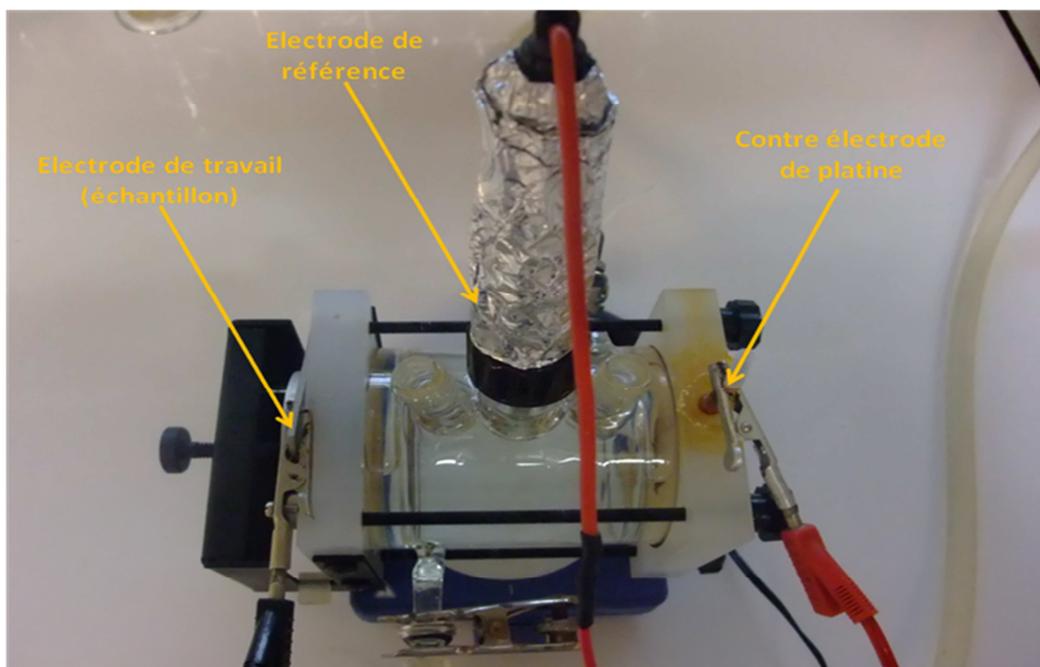


Figure 102 : Montage expérimental utilisé pour la détermination du potentiel de piqûration

3. EVALUATION DE LA RESISTANCE A LA CORROSION LOCALISEE

Un exemple de courbes I/E obtenues est donné Figure 103, le potentiel est mesuré par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé. La courbe bleue représente notre échantillon de référence non traité laser, la courbe verte un échantillon qui résiste mal à la corrosion et la courbe rouge un échantillon qui résiste bien à la corrosion. Chaque courbe est associée à une seule mesure. La moyenne des cinq mesures par échantillon est donnée dans les tableaux 12, 13, 14 et 15.

Certains auteurs tracent et raisonnent sur les courbes retour en déterminant le potentiel de repassivation, qui correspond à la valeur du potentiel pour lequel la courbe retour coupe la courbe aller. Un matériau de bonne qualité est un matériau qui se repassive bien, c'est-à-dire que sa courbe retour coupe la courbe aller au niveau du palier passif.

Nous ne nous sommes pas intéressés à ce potentiel de repassivation, car, pour respecter la norme ASTM G61 il faut atteindre un courant seuil de 3,5 mA pour effectuer le balayage dans le sens inverse. Or, cette valeur de courant élevée est responsable de piqûres de taille importante. Elles auront beaucoup de mal à se repassiver car à ce stade très avancé, la piqûre est plus profonde que l'épaisseur de la zone traitée laser. Nous n'évaluons donc plus notre traitement laser mais l'alliage brut. De plus, l'étude de la repassivation est plus adaptée à des alliages riches en molybdène comme le 316L.

On pourrait encore déterminer des vitesses de corrosion à partir des courants passif ou courant de corrosion en utilisant la méthode de Tafel, mais ces courants incluent les courants de réactions parasites d'oxydo-réduction sur la couche passive, surtout dans notre cas en milieu aéré.

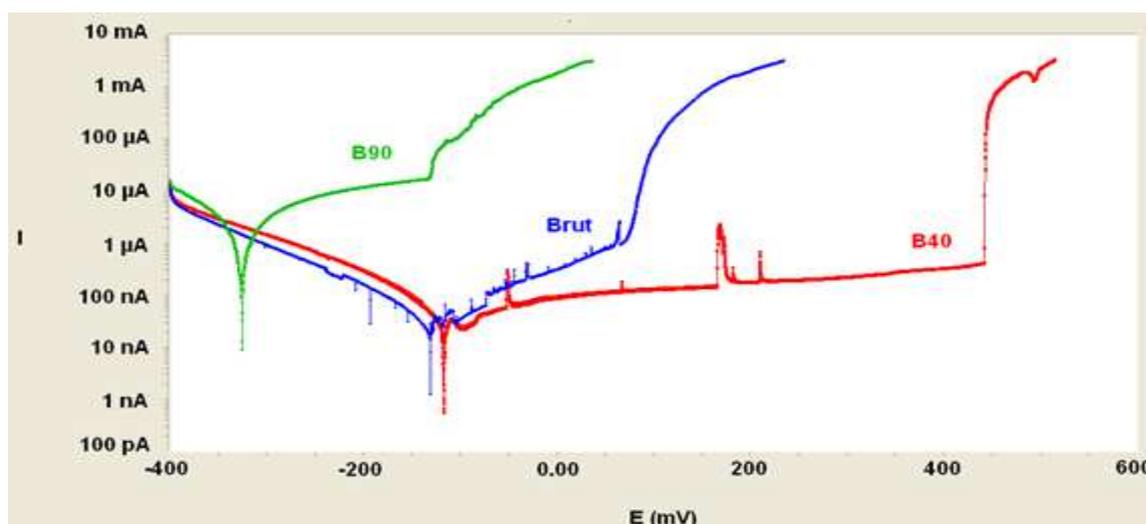


Figure 103 : Exemple de courbes expérimentales intensité/potentiel

Le 304L brut, qui constitue notre référence, a un potentiel de piqûration de 100 mV/ECS avec un écart-type de 44 mV.

Echantillon	$E_{piq\ 1}$	$E_{piq\ 2}$	$E_{piq\ 3}$	$E_{piq\ 4}$	$E_{piq\ 5}$	Moyenne	σ
A 10	210	400	420	490	720	448	164.6
A 20	166	259	335	414	578	350.4	140.3
A 30	182	289	480	500	560	402.2	142.7
A 40	230	234	597	734	800	519	243.3
A 50	317	380	441	590	727	491	148.7
A 60	358	536	577	612	614	539.4	95.0
A 70	160	300	381	387	453	336.2	100.6
A 80	-45	78	101	172	190	99.2	83.4
A 90	0	0	0	0	0	0	0

Tableau 9 : Valeurs des potentiels de piqûration, de la moyenne, et de l'écart type pour la série A (P = 18,5 W)

Echantillon	$E_{piq\ 1}$	$E_{piq\ 2}$	$E_{piq\ 3}$	$E_{piq\ 4}$	$E_{piq\ 5}$	Moyenne	σ
B 10	152	290	306	372	524	328.8	121
B 20	378	378	446	518	591	462.2	82.6
B 30	97	281	384	430	448	328	129.2
B 40	307	396	438	441	476	411.6	58.1
B 50	299	430	647	864	803	608.6	215.5
B 60	97	299	340	500	538	354.8	157.8
B 70	309	420	439	428	459	411	52.7
B 80	137	192	255	300	174	211.6	58.4
B 90	0	0	0	0	0	0	0

Tableau 10 : Valeurs des potentiels de piqûration, de la moyenne, et de l'écart type pour la série B (P = 14 W)

Echantillon	$E_{piq\ 1}$	$E_{piq\ 2}$	$E_{piq\ 3}$	$E_{piq\ 4}$	$E_{piq\ 5}$	Moyenne	σ
C 10	138	139	176	207	176	175.4	33
C 20	-4	264	373	390	428	290.2	156.9
C 30	128	198	241	380	675	324.4	193.7
C 40	61	292	364	445	493	331	151.5
C 50	97	115	215	310	545	256.4	163.3
C 60	396	409	423	530	640	479.6	93.2
C 70	-44	156	286	298	335	206.2	138.9
C 80	205	260	362	415	470	342.4	97.6
C 90	0	0	0	0	0	0	0

Tableau 11 : Valeurs des potentiels de piqûration, de la moyenne, et de l'écart type pour la série C (P = 9,5 W)

Echantillon	$E_{piq\ 1}$	$E_{piq\ 2}$	$E_{piq\ 3}$	$E_{piq\ 4}$	$E_{piq\ 5}$	Moyenne	σ
D 10	-24	12	46	60	113	41.4	46.1
D 20	99	139	213	280	293	204.8	76.2
D 30	130	190	260	323	400	260.6	95.3
D 40	268	293	320	376	550	361.4	100.9
D 50	290	328	340	381	454	358.6	55.8
D 60	0	252	288	362	411	262.6	142.6
D 70	333	425	437	447	528	434	62.1
D 80	-139	-84	-40	307	439	96.6	231.6
D 90	0	0	0	0	0	0	0

Tableau 12 : Valeurs des potentiels de piqûration, de la moyenne, et de l'écart type pour la série D (P = 7 W)

Les valeurs des potentiels de piqûration pour les recouvrements égaux à 90 % sont arbitrairement prises à 0 mV/ECS, car dans la majorité des cas, aucun palier passif ne s'établit, le matériau se dissout de façon continue Figure 104.

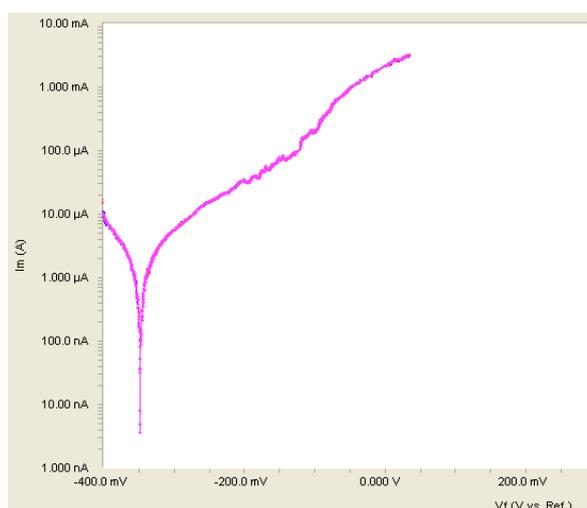


Figure 104 : Exemple de courbe intensité potentiel d'un échantillon traité avec recouvrement égal à 90 %

On constate que la grande majorité des traitements est bénéfique, seuls les traitements A80, A90, B90, C90, D10, D80 et D90 n'ont pas permis d'améliorer la résistance à la corrosion localisée de l'acier inoxydable 304L. Certains traitements se révèlent très efficaces, comme le B50 qui permet une augmentation du potentiel de piqûration de plus de 500 mV.

A titre de comparaison, des exemples d'améliorations obtenues par d'autres équipes sur des aciers 304 et 304L sont donnés dans le Tableau 13.

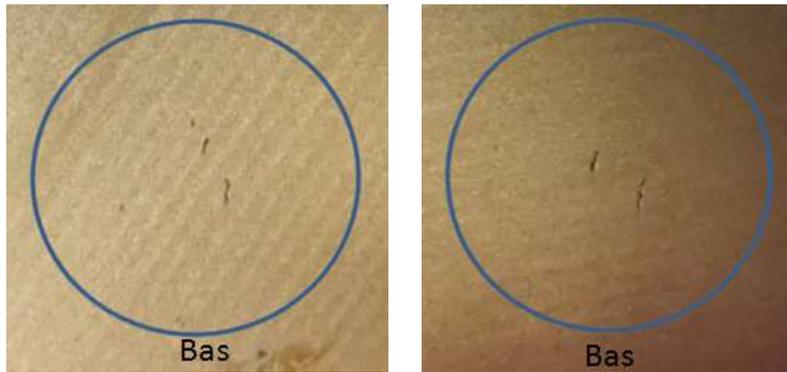
Laser/ matériau	Puissance laser (kW)	Conditions du test	Amélioration de Epiq	Référence
CO ₂ (atmosphère d'argon)/ 304	5	0,6 M NaCl Température non renseignée	+ 200 mV	[A. Conde, 2001]
CO ₂ (atmosphère N ₂)/ 304	5	0,6 M NaCl Température non renseignée	+ 300 mV	[A. Conde, 2001]
CO ₂ (atmosphère N ₂)/ 304L	5	3,5 % wt NaCl désaéré 25°C	+ 190 mV	[O. V. Akgun, 1995]
Nd : YAG/ 304L	3	3,5 % NaCl désaéré 25°C	+ 315 mV	[P.H. Chong, 2004]

Tableau 13 : Exemples d'améliorations obtenues par d'autres équipes sur des aciers 304 et 304L après traitement de refusion de surface par laser

Ces travaux ont été réalisés avec des lasers continus à haute puissance. Les améliorations que nous avons obtenues avec un laser pulsé d'une puissance maximale de 20 W sont encore plus importantes. De plus, dans ces travaux, nous ne trouvons aucune information sur le nombre de mesures de potentiel de piqûration réalisées pour un même échantillon. Il semble qu'une seule mesure de potentiel de piqûration ait été faite, ne donnant ainsi aucune information quant à la dispersion de cette valeur.

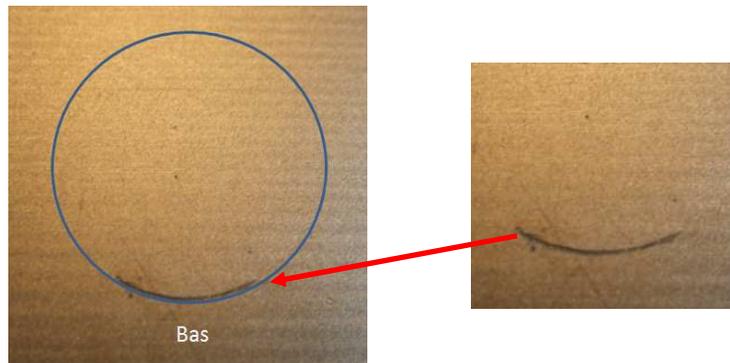
Dans notre cas, nous noterons la forte dispersion des potentiels de piqûration, avec des écart-types compris entre 33 et 243 mV. Cette forte dispersion a pour origine le caractère aléatoire de la corrosion par piqûration, dû à une répartition non homogène des défauts de surface. Les résultats de composition chimique, eux aussi fortement dispersés, traduisent une composition non homogène de la surface, ce qui n'est pas surprenant étant donné que le matériau de référence est lui aussi inhomogène.

On constate, après examen visuel des surfaces des zones polarisées, que toutes les surfaces ne présentent pas uniquement des piqûres (Figure 105). Certaines présentent des crevasses (Figure 106) ou encore des piqûres et des crevasses. En effet, au niveau du joint (matérialisé par un cercle bleu sur les figures) qui assure le contact entre le matériau et la cellule électrochimique, les mouvements de convection diffèrent du centre de la surface, le milieu est confiné et le renouvellement de la solution est mal assuré. Aussi une corrosion de type cavernueuse peut entrer en jeu. Même si l'amorçage de la corrosion dans une caverne est le plus souvent lié à l'amorçage de piqûres qui vont coalescer [A. Percheron, 2010], nous parlerons dorénavant de résistance à la corrosion localisée. Dans la plupart des cas, les piqûres sont de forme longitudinale et orientées dans le sens de la gravité. De même, les crevasses, si elles se forment, sont toutes situées au niveau du bas du joint.



Echantillon A 40 $E_{\text{piq}} = 734 \text{ mV/ECS}$ Echantillon A 40 $E_{\text{piq}} = 800 \text{ mV/ECS}$

Figure 105 : Photographies de piqûres sur l'échantillon A40



Echantillon A 40 $E_{\text{piq}} = 230 \text{ mV/ECS}$

Figure 106 : Photographies d'une crevasse sur l'échantillon A40

Les piqûres ont des tailles qui s'échelonnent de la dizaine de micromètres à quelques millimètres. Il n'existe cependant aucune corrélation entre la taille des piqûres et la résistance à la corrosion (à travers la valeur du potentiel de piqûration). De même, les crevasses ont des tailles variables, qui peuvent aller du millimètre à plusieurs centimètres lorsqu'elles font tout le tour du joint. Des observations de piqûres et crevasses, réalisées avec un microscope optique à différents grossissements, sont présentées Figure 107 et Figure 108.

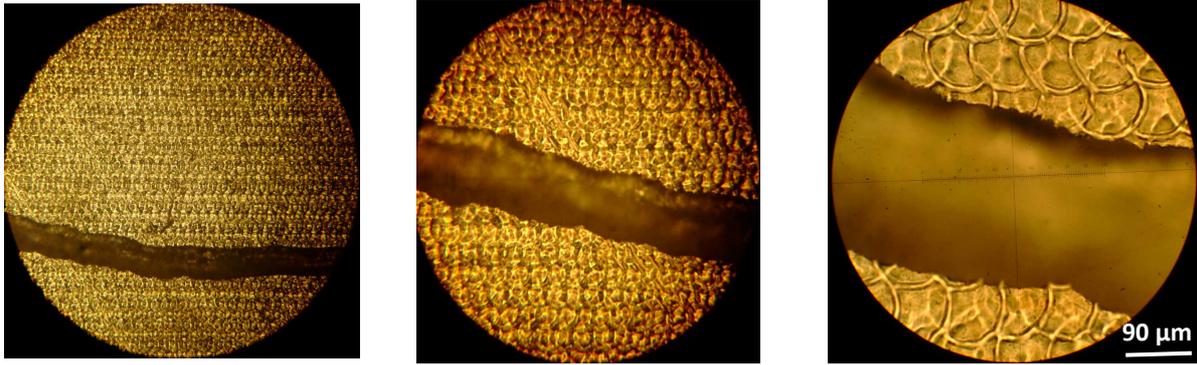


Figure 107 : Observations d'une crevasse au microscope optique sur l'échantillon A40

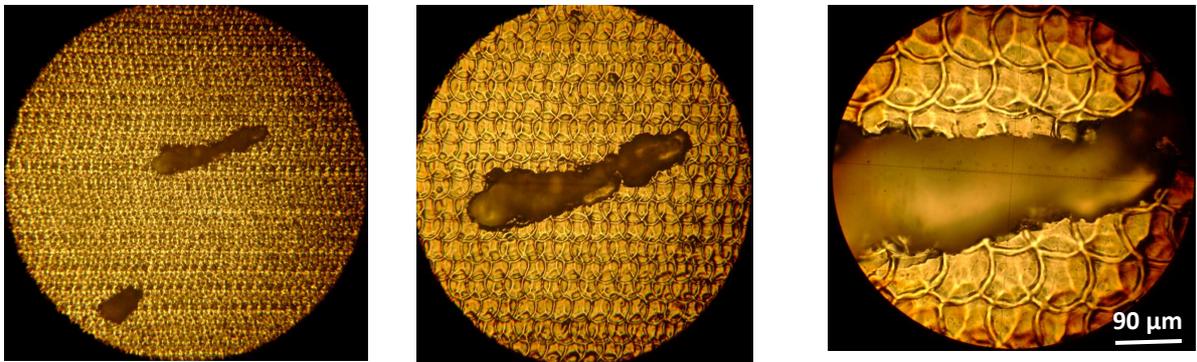
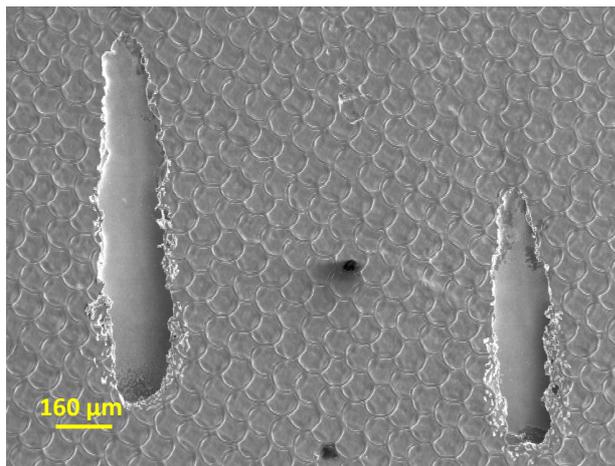


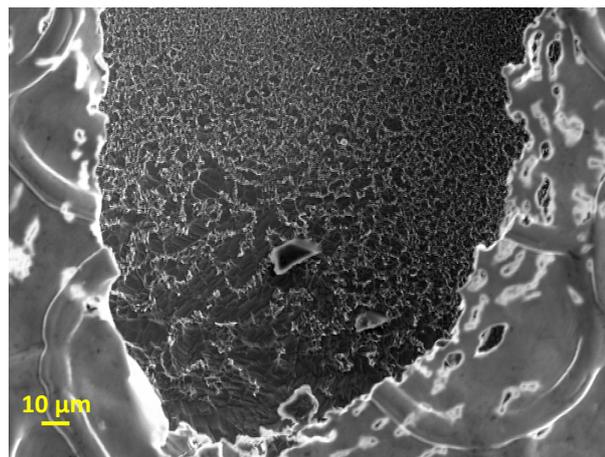
Figure 108 : Observations de piqûres au microscope optique sur l'échantillon A40

L'observation de la surface de plusieurs échantillons au microscope électronique à balayage après polarisation n'a pas permis de mettre en évidence des piqûres submicroniques, permettant de vérifier si l'amorçage se fait préférentiellement au niveau d'une zone précise de la surface.

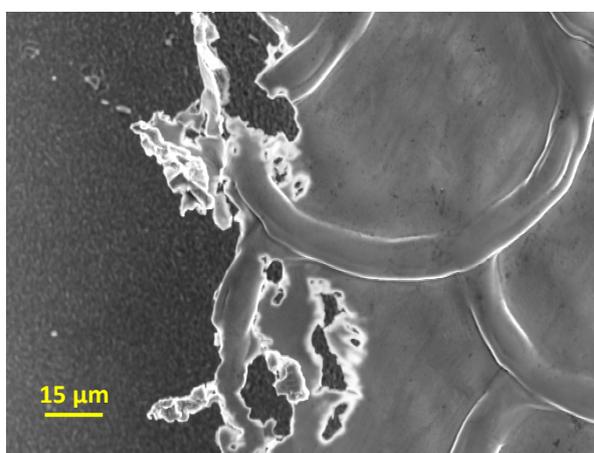
Les images de la surface de l'échantillon A30 après polarisation cyclique, Figure 109, montrent qu'il n'y a pas de structure particulière en fond de piqûre, hormis dans le bas de piqûre où des produits de la dissolution se sont concentrés. La morphologie de piqûre semble être de type cachée ou sous jacente suivant la norme AFNOR ISO 11463.



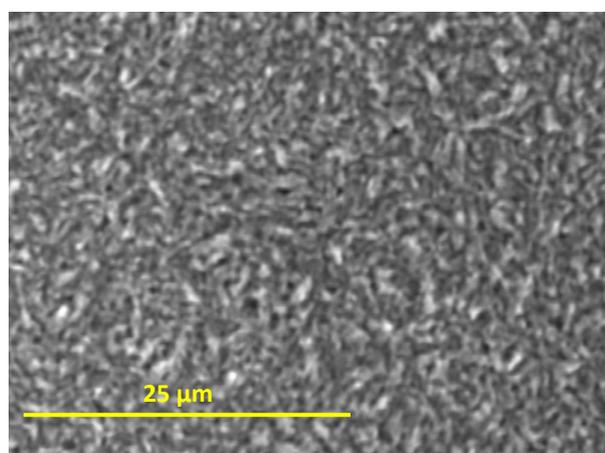
Piqûres après polarisation



Bas de piqûre



Bord d'une piqûre



Fond de piqûre

Figure 109 : Image de piqûres obtenues par microscopie électronique à balayage sur l'échantillon A30 après polarisation cyclique

Le Tableau 14 :regroupe les valeurs des potentiels de piqûration sur fond d'une couleur qui traduit si le potentiel est associé à des piqûres (vert foncé), à des piqûres et une crevasse (vert clair) ou seulement à une crevasse (saumon). Les valeurs des potentiels, pour chaque échantillon, sont classées par ordre croissant de gauche à droite.

18,5 W	E1	E2	E3	E4	E5
A10	210	400	420	490	720
A20	166	259	335	414	578
A30	182	289	480	500	560
A40	230	234	597	734	800
A50	317	380	441	590	727
A60	358	536	577	612	614
A70	160	300	381	387	453
A80	-45	78	101	172	190

14 W	E1	E2	E3	E4	E5
B10	152	290	306	372	524
B20	378	378	446	518	591
B30	97	281	384	430	448
B40	307	396	438	441	476
B50	299	430	647	803	864
B60	97	299	340	500	538
B70	309	420	439	428	459
B80	137	174	192	255	300

9,5 W	E1	E2	E3	E4	E5
C10	138	139	176	207	217
C20	-4	264	373	390	428
C30	128	198	241	380	675
C40	61	292	364	445	493
C50	97	115	215	310	545
C60	396	409	423	530	640
C70	-44	156	286	298	335
C80	205	260	362	415	470

7 W	E1	E2	E3	E4	E5
D10	-24	12	46	60	113
D20	99	139	213	280	293
D30	130	190	260	323	400
D40	268	293	320	376	550
D50	290	328	340	381	454
D60	0	252	288	362	411
D70	333	425	437	447	528
D80	-139	-84	-40	307	439

Piqûres
 Piqûres + crevasses
 Crevasses

Tableau 14 : Types de corrosion observée pour les différents potentiels relevés

A la lecture de ces tableaux, on constate que la série A est la série la plus sujette à la corrosion par piqûration. Puis, c'est la série B, puis la C, et enfin la série D dont la majorité des zones polarisées est associée à la présence de crevasses.

De plus, pour un recouvrement donné, les valeurs de potentiels les plus grandes sont associées à une corrosion de type piqûration, alors que les plus faibles sont associées à une corrosion de type caverneuse.

La compétition entre les deux types de corrosion localisée (piqûration et caverne) peut, en partie, expliquer la forte dispersion des potentiels pour un même échantillon.

4. EVOLUTION DU POTENTIEL DE PIQURATION AVEC LE TAUX DE RECOUVREMENT

Afin de rendre compte de l'évolution des potentiels de piqûration avec le taux de recouvrement, nous avons tracé les courbes $E_{piq} = f(\text{taux de recouvrement})$ pour chaque série de traitements (Figure 110, Figure 111, Figure 112 et Figure 113). Sur ces figures, le recouvrement 0 % donne la valeur du potentiel de piqûration de l'acier inoxydable 304L brut.

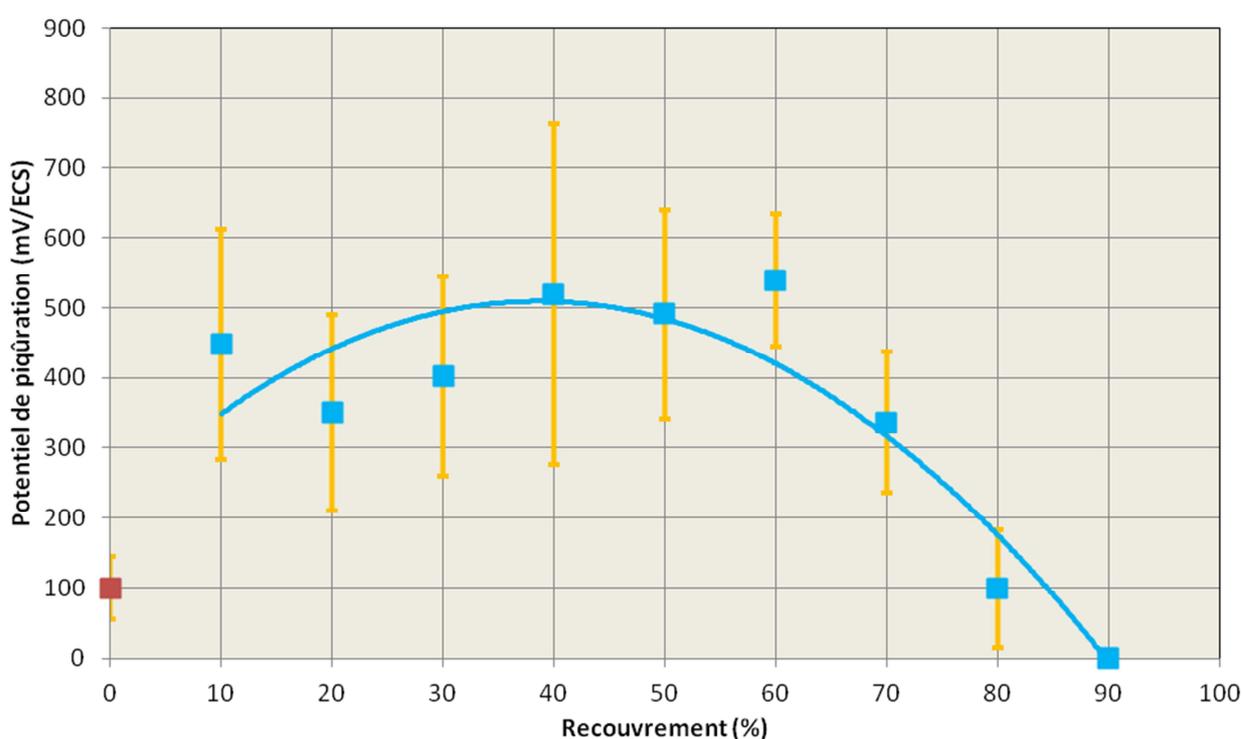


Figure 110 : Variation du potentiel de piqûration en fonction du taux de recouvrement pour la série A (P = 18,5 W)

Les échantillons traités à 18,5 W (série A) avec des taux de recouvrement compris en 10 % et 70 % ont leur potentiel de piqûration qui augmente de façon significative par rapport à la référence non traitée laser (point rouge). Les recouvrements élevés (80 et 90 %) n'occasionnent pas une amélioration du comportement en corrosion localisée, le traitement à 90 % dégrade même le matériau d'origine.

Malgré la forte dispersion des potentiels de piqûration, il est possible de trouver une tendance qui met bien en évidence une plage de recouvrement qui conduit à une amélioration de la résistance à la piqûration. Ainsi, les potentiels de piqûration semblent augmenter avec le recouvrement jusqu'à atteindre une valeur maximale, dans une plage comprise entre 40 à 60 %, puis diminuer progressivement jusqu'à des valeurs inférieures au potentiel de piqûration de l'échantillon non traité.

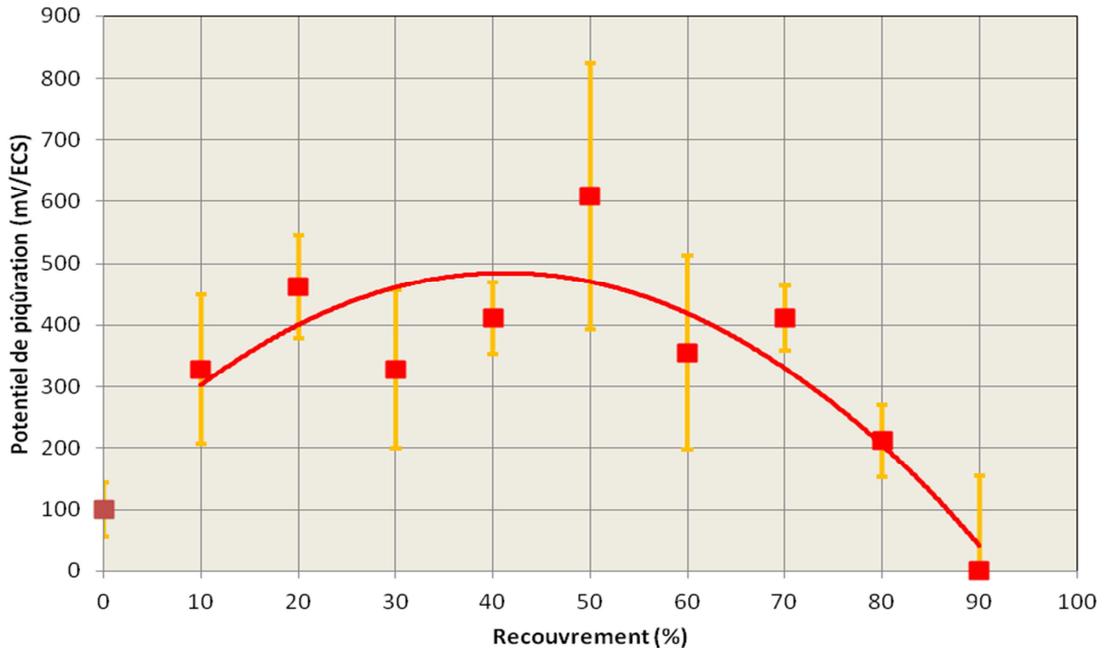


Figure 111 : Variation du potentiel de piqûration en fonction du taux de recouvrement pour la série B (P = 14 W)

L'évolution observée pour la série A (P = 18,5 W), c'est-à-dire l'existence d'une plage de recouvrement correspondant à une nette amélioration de la résistance à l'amorçage des piqûres, reste valable pour la série B et C (Figure 111 et Figure 112) à la seule différence que le traitement avec un recouvrement de 80 % des séries B et C améliore la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable 304L, ce qui n'est pas le cas pour la série A.

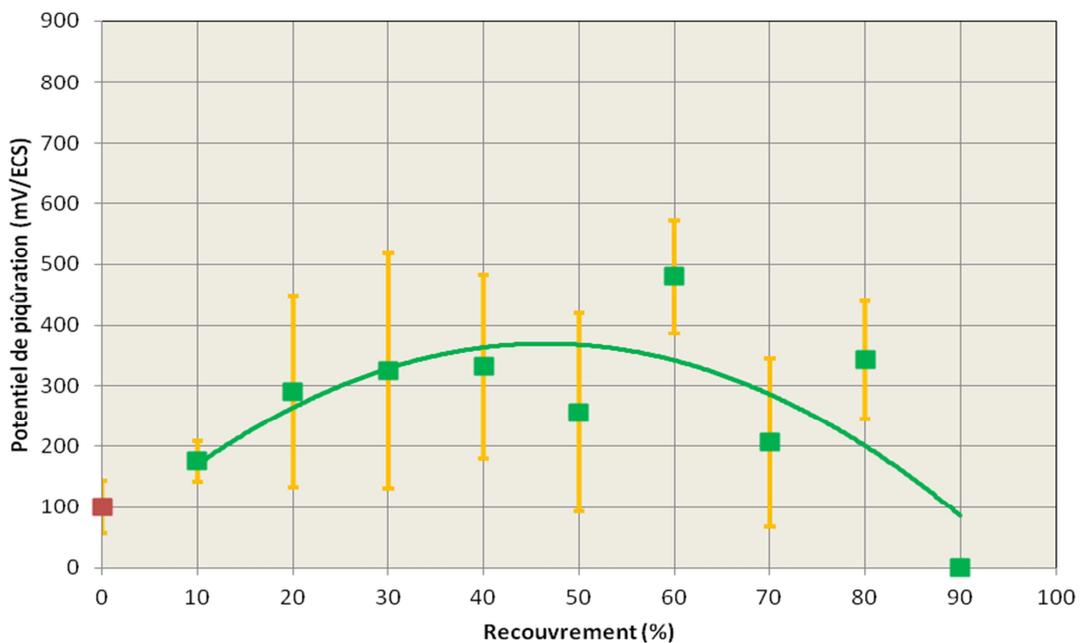


Figure 112 : Variation du potentiel de piqûration en fonction du taux de recouvrement pour la série C (P = 9,5 W)

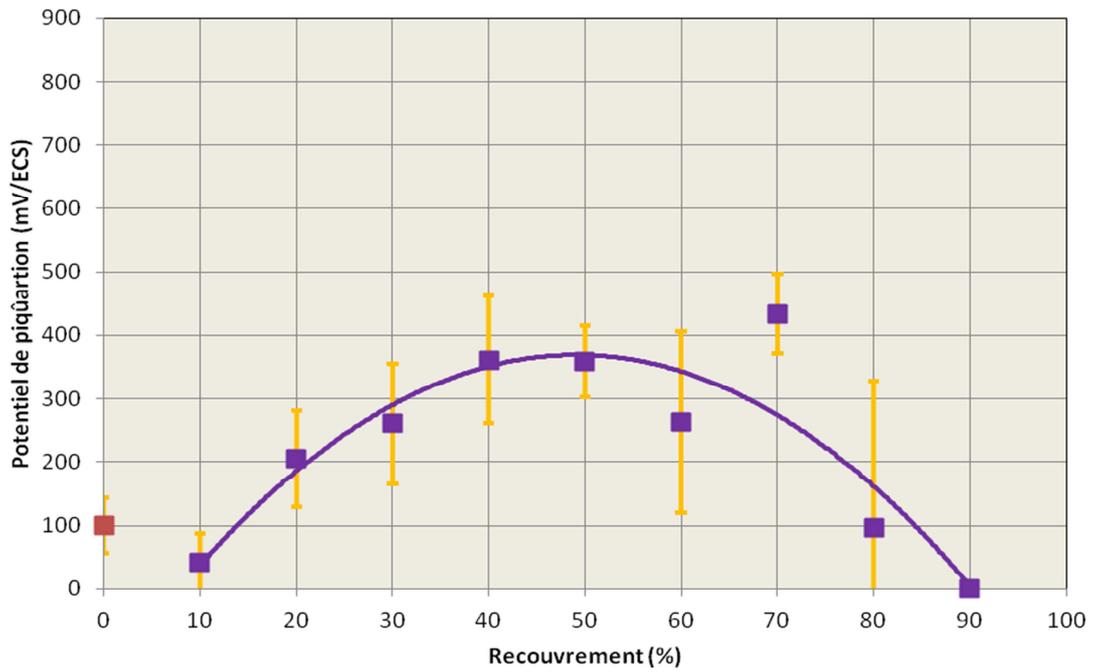


Figure 113 : Variation du potentiel de piqûration en fonction du taux de recouvrement pour la série D (P = 7 W)

Pour la série D, l'évolution des potentiels de piqûration avec le taux de recouvrement reste la même que pour les autres séries. Une augmentation progressive de la résistance à la corrosion avec l'augmentation du taux de recouvrement jusqu'à atteindre une valeur maximale, puis, une dégradation progressive de la résistance à la corrosion avec l'augmentation du taux de recouvrement ont lieu (Figure 113).

5. EVOLUTION DES POTENTIELS DE PIQURATION AVEC LA PUISSANCE

Le tracé, Figure 114, de l'évolution des potentiels de piqûration en fonction de la puissance imposée lors du traitement laser, pour les différents taux de recouvrement, est difficile à exploiter. La raison est toujours la même : la nature stochastique de la corrosion par piqûration qui est due au caractère aléatoire de l'amorçage [Shibata, 1977]. Ainsi, un raisonnement avec une approche « globale », qui atténue les extrema et par conséquent « lisse » les courbes de résultats, est le plus adapté.

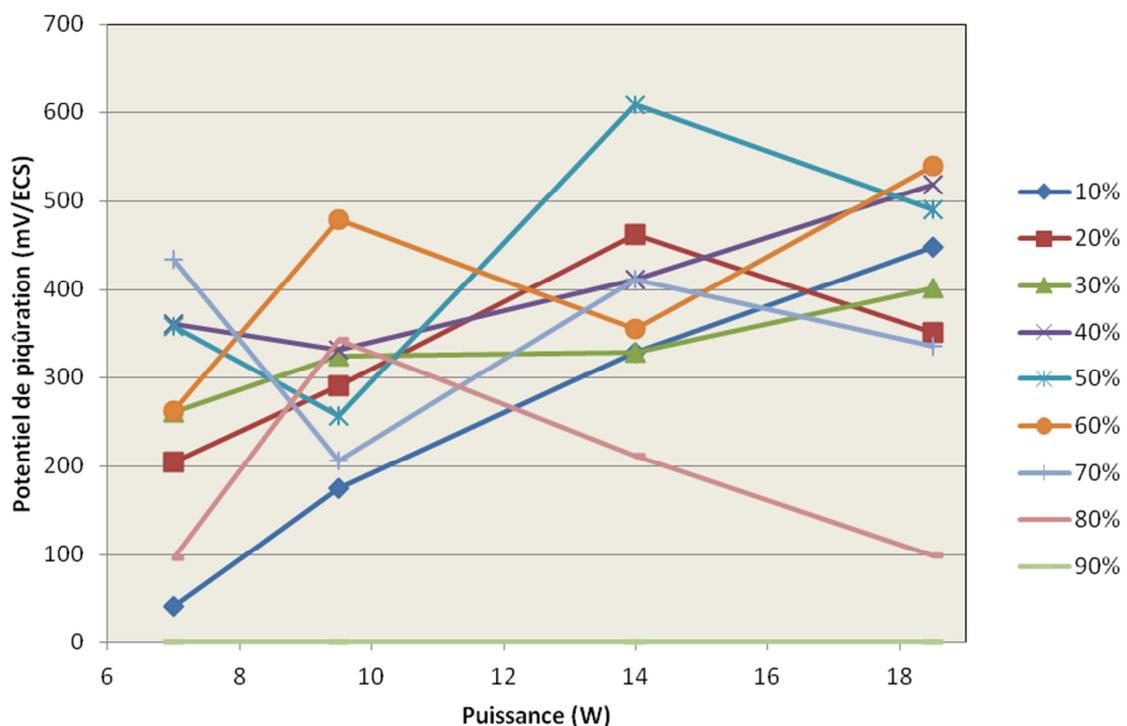


Figure 114 : Variation du potentiel de piqûration en fonction de la puissance pour les différents taux de recouvrement

Aussi, nous utiliserons des courbes de tendance, de type régression linéaire pour exploiter ce graphique. Les droites ainsi obtenues sont présentées sur la

Figure 115, et le potentiel de piqûration semble augmenter avec la puissance pour des taux de recouvrement allant de 10 à 60 %. A 70 %, le potentiel semble rester constant, notons que ce n'est pas du tout le cas Figure 114. Cela montre la limite du raisonnement avec des courbes de tendance. A 80 %, le potentiel de piqûration chute avec l'augmentation de la puissance.

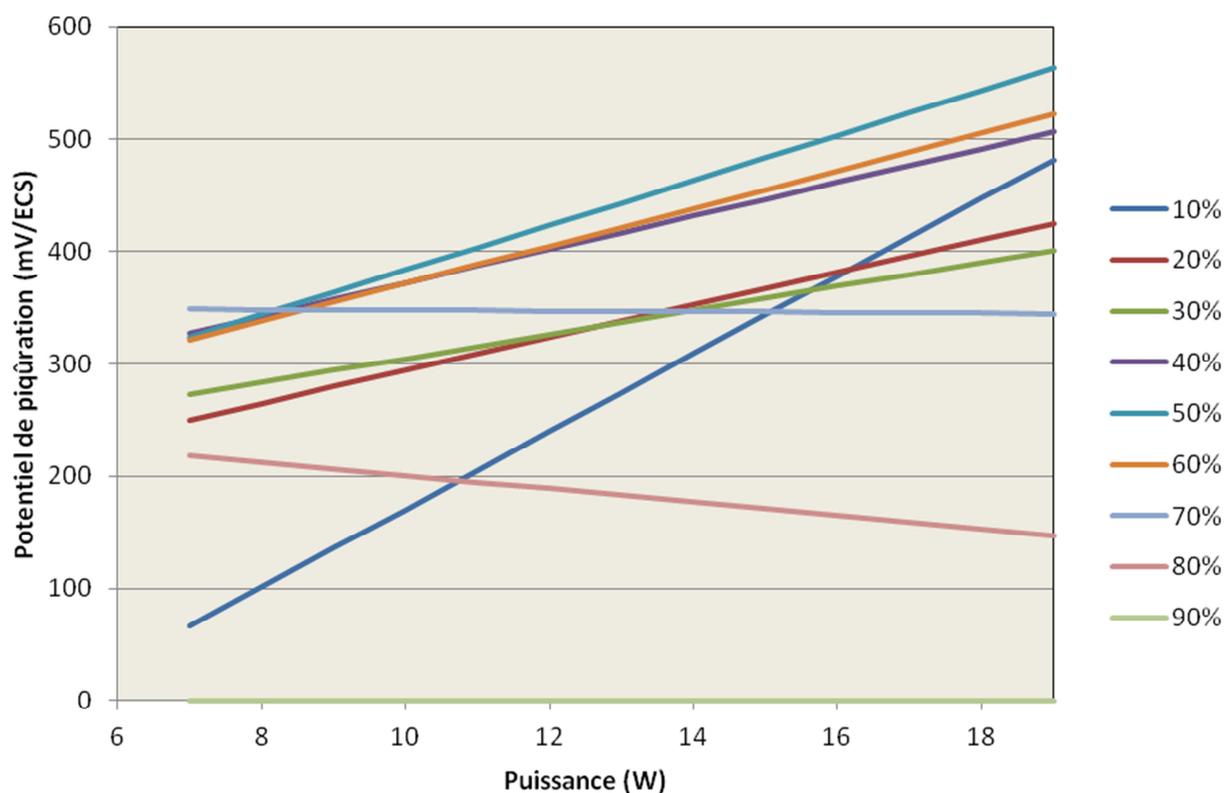


Figure 115 : Evolution des potentiels de piqûration en fonction de la puissance pour chaque taux de recouvrement (les droites représentées sont obtenues par régression linéaire à partir des courbes Fig.114)

L'amélioration de la résistance à l'amorçage des piqûres semble augmenter avec la puissance pour des taux de recouvrement compris entre 10 et 60 % de recouvrement. Pour des taux de recouvrement supérieurs, la tendance s'inverse et conduit à une dégradation des propriétés de l'alliage.

6. CAS DE L'ACIER INOXYDABLE 316L

Afin d'étudier le rôle du molybdène dans la lutte contre l'amorçage de la résistance à la corrosion, nous avons étudié l'effet d'un traitement laser sur un alliage très proche en composition de la nuance 304L mais contenant plus de molybdène : l'acier inoxydable AISI 316L. Cette fois-ci, onze mesures de potentiel de piqûration ont été effectuées. Les résultats sont présentés Figure 116 et Tableau 15. Le traitement laser correspondant a été effectué au plan focal, à une puissance de 9,5 W et avec un recouvrement de 70 %. Dans ce cas, le traitement laser a nettement amélioré la résistance à la corrosion localisée de l'acier, avec un potentiel de piqûration augmenté de plus de 450 mV.

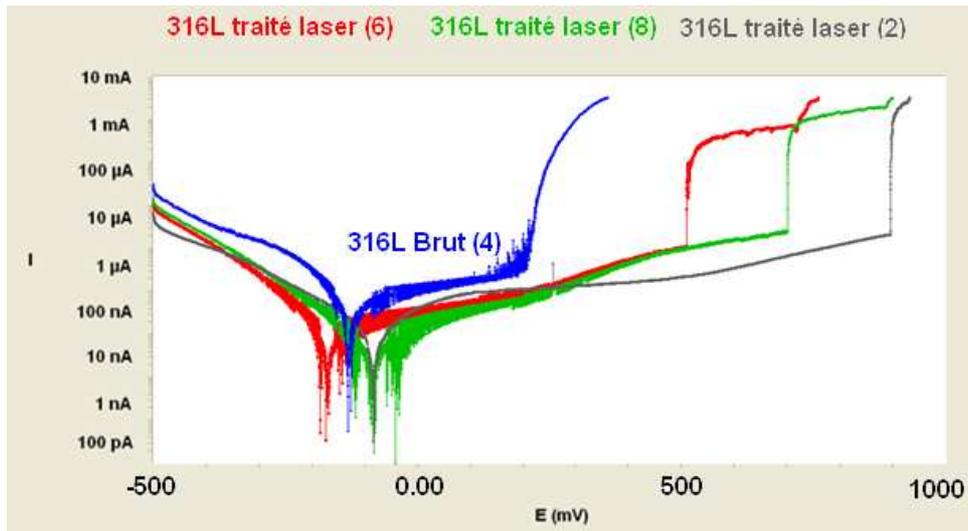


Figure 116 : Exemple de courbes expérimentales intensité/potentiel pour l'acier inoxydable 316L

Epiq (mV)	316L Brut	316L traité laser
Epiq 1	224	678
Epiq 2	220	900
Epiq 3	208	698
Epiq 4	228	552
Epiq 5	336	654
Epiq 6	317	510
Epiq 7	180	655
Epiq 8	170	701
Epiq 9	326	815
Epiq 10	300	898
Epiq 11	270	686
Moyenne	253	704
Ecart-type	57	119

Tableau 15 : Valeurs des potentiels de piqûration de l'acier inoxydable 316L avant et après traitement laser

Le comportement de l'acier inoxydable 316L est assez voisin de celui de la nuance 304L traité dans les mêmes conditions.

Des analyses, par spectroscopie à décharge lumineuse, ont été effectuées avant et après traitement laser et sont présentées Figure 117 et Figure 118. Les profils de composition des différents éléments chimiques après traitement laser sont assez proches de ceux observés pour l'acier inoxydable 304L, les teneurs en fer et en nickel diminuent en surface alors que les teneurs en chrome et des autres éléments mineurs augmentent. Notons la forte augmentation de la teneur en silicium après traitement laser. Comme pour l'acier inoxydable 304L traité avec les mêmes paramètres laser, un oxyde riche en chrome est formé à la surface de l'acier inoxydable 316L. En revanche, il n'y a pas d'enrichissement en molybdène et la teneur en extrême-surface est d'environ 1 % massique aussi bien pour le 316L brut que pour le 316L traité laser.

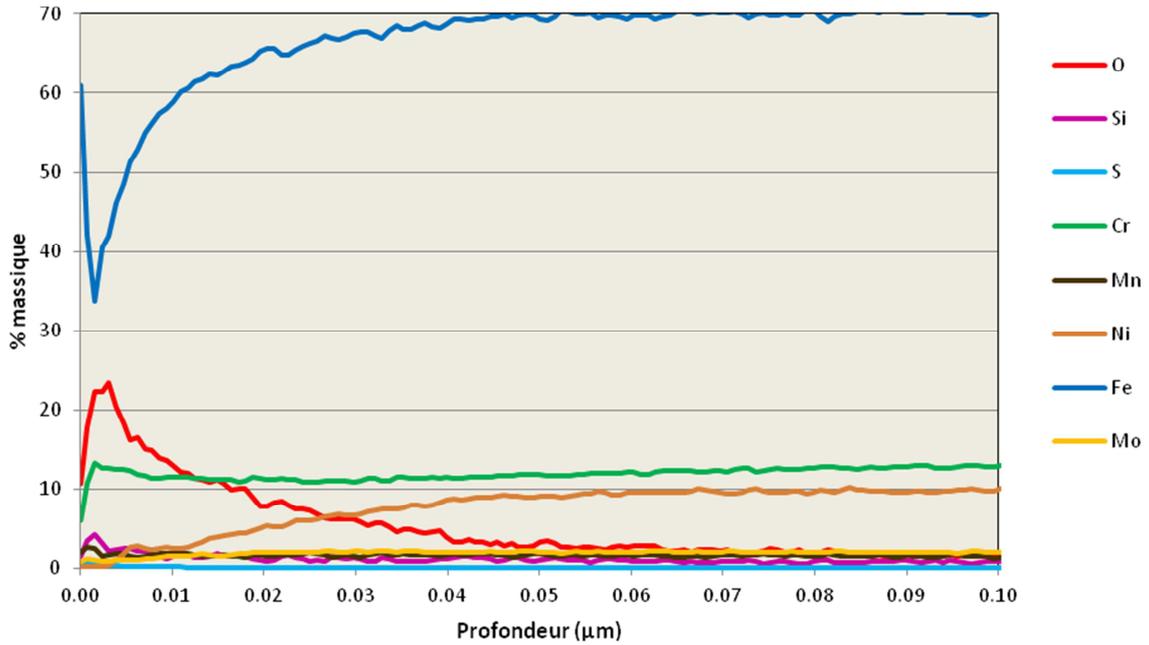


Figure 117 : Profil de composition de l'acier inoxydable 316L avant traitement laser

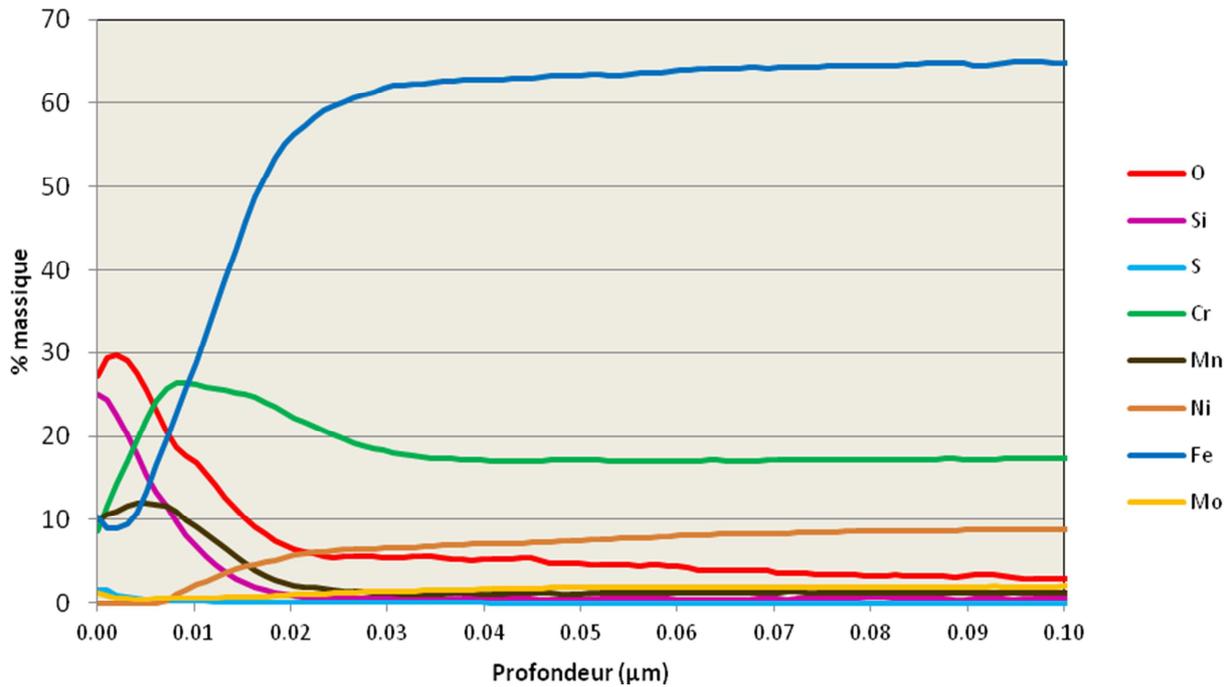


Figure 118 : Profil de composition de l'acier inoxydable 316L après traitement laser

Des analyses de surface plus fines (XPS) seraient nécessaires pour mieux comprendre la nature de la modification de surface induite sur l'acier 316L de façon à identifier clairement les effets de surface qui conduisent à l'amélioration en corrosion observée.

7. CONCLUSIONS

Nous avons effectué des mesures potentiodynamiques pour déterminer le potentiel de piqûre des différents échantillons traités par laser et ainsi évaluer leur résistance à la corrosion par piqûres.

La Figure 119 est une superposition des courbes de tendance obtenues aux Figure 110, Figure 111, Figure 112 et Figure 113, et traduit l'évolution des potentiels de piqûration.

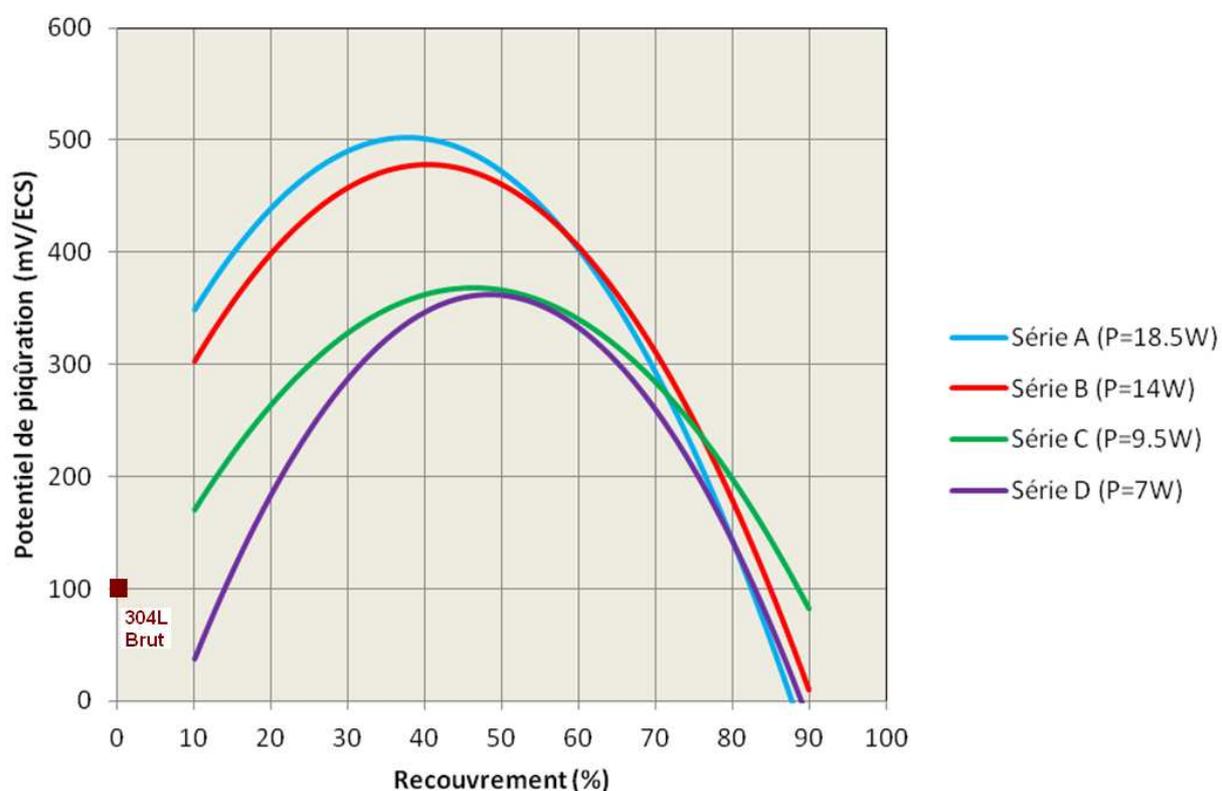


Figure 119 : Superposition des courbes de tendance des valeurs de potentiels en fonction du recouvrement pour les différentes séries de traitement

Pour les quatre séries de traitements laser, l'évolution du comportement en corrosion est la même. Les valeurs des potentiels de piqûration augmentent progressivement avec le taux de recouvrement pour atteindre une valeur maximale, puis lorsque le taux de recouvrement continue d'augmenter, les potentiels de piqûration diminuent. Notons que la valeur maximale du potentiel de piqûration est atteinte pour un recouvrement d'autant plus faible que la puissance est élevée.

Les séries A et B correspondent à un même régime de traitement laser appelé ablation, il n'est donc pas étonnant que l'évolution du potentiel de corrosion en fonction du taux de recouvrement soit si proche pour ces deux séries (courbe bleue et rouge).

De même, les séries C et D correspondent à un traitement laser de type fusion superficielle et présentent aussi un comportement en corrosion très proche.

Pour un taux de recouvrement fixe, compris entre 10 et 60 %, la valeur du potentiel de piqûration est d'autant plus élevée que la puissance est élevée. Cette tendance s'inverse progressivement aux recouvrements élevés (supérieurs à 60 %).

On constate que dans la grande majorité des conditions testées les traitements sont bénéfiques, néanmoins la sensibilité à l'amorçage des piqûres dépend fortement des paramètres laser (puissance et recouvrement) imposés lors du traitement. Les améliorations de la résistance à la corrosion, pour les meilleurs traitements, sont supérieures à celles rencontrées dans la littérature avec des lasers continus.

L'amélioration importante de la résistance à la corrosion observée après traitement laser sur l'acier inoxydable 316L, n'est accompagnée d'aucun enrichissement en molybdène, ce dernier n'a donc pas un rôle important dans la lutte contre l'amorçage de la corrosion localisée. Comme expliqué dans le chap.1 §4.2, le molybdène intervient d'avantage lors de la phase de propagation en empêchant la piqûre de se développer et favorisant ainsi la repassivation.

Une des difficultés d'analyse des résultats reste cependant liée au peu de connaissances que l'on a sur le comportement en milieu aqueux des échantillons pré-oxydés. Cet aspect est d'autant plus délicat à appréhender pour les traitements lasers qui conduisent à une croissance de l'oxyde quasi-impossible à décrire avec des lois généralement proposées pour des conditions d'oxydation isothermes.

**CHAPITRE 5 : RELATION ENTRE LES
MODIFICATIONS DE SURFACE GENEREES PAR LE
TRAITEMENT LASER ET LES PROPRIETES
ELECTROCHIMIQUES**

1. INTRODUCTION

Après avoir étudié l'évolution des propriétés de surfaces en fonction des différents paramètres laser appliqués lors du traitement de refusion superficielle et de réoxydation induite, nous avons quantifié la résistance à la corrosion localisée des différents échantillons d'acier inoxydable 304L ainsi traités.

Dans ce chapitre, nous avons tenté d'établir un lien entre les modifications de surfaces et la résistance à la corrosion localisée en nous basant sur l'analyse de l'influence de la morphologie de la surface, de la qualité de la couche d'oxyde formée, du type de défauts qu'elle pouvait présenter et des modifications cristallographiques éventuellement provoquées au matériau de base.

2. INFLUENCE DES MODIFICATIONS MORPHOLOGIQUES SUR LA RESISTANCE A LA CORROSION

Les surfaces des échantillons de la série A, traités avec un recouvrement de 10 à 70 %, présentent toutes une amélioration de leur comportement en corrosion par rapport au brut. Or leur rugosité de surface est multipliée par un facteur compris entre 5 et 6 par rapport au brut. Ces résultats vont à l'encontre de la littérature, où une diminution de la rugosité permet une augmentation de la résistance à la corrosion.

La rugosité de surface de la série C, inférieure d'un facteur 2 à la rugosité de la série A, a des potentiels de piqûration plus faibles. Encore une fois, les faibles rugosités ne sont pas associées aux meilleurs comportements en corrosion. De plus, la Figure 120 qui représente l'évolution des potentiels de piqûration et de la rugosité pour les séries A et C ne montre aucune corrélation entre les deux grandeurs.

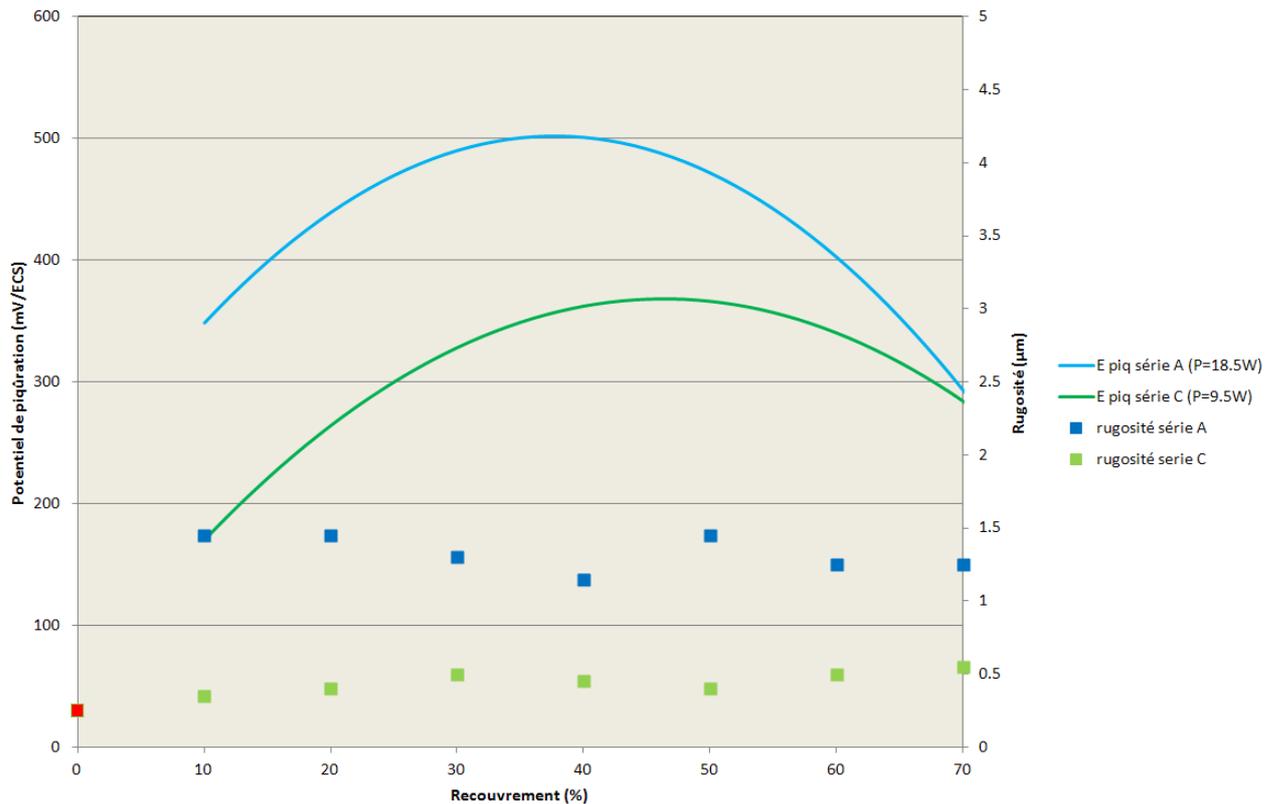


Figure 120 : Variation des potentiels de piqûration et des rugosités de surface pour les échantillons de la série A et C

Peu d'études physiques, si ce n'est des études de qualification de procédés, ont porté sur l'analyse de l'influence de la rugosité des surfaces sur la tenue à la corrosion des aciers inoxydables austénitiques. Il est en effet, très délicat de déconvoluer en effets élémentaires l'incidence globale de l'état de rugosité de la surface. On peut penser que la passivation d'une surface ne peut pas être directement affectée en termes d'échelle : l'épaisseur des films passifs est dans le domaine du nanomètre, la rugosité étant dans le domaine du micromètre. Par contre, des effets associés comme l'état de contrainte, pourraient être envisagés pour éventuellement essayer de décrire des effets qui restent néanmoins difficiles d'accès lors de tests normalisés. Par contre, industriellement, les opérations de nettoyage (par brossage métallique par exemple), si elles induisent effectivement une augmentation de rugosité qui a pu être soupçonnée de réduire la résistance à la piqûration, la cause en était tout autre. En effet, les brosses métalliques se dégradent et des particules ferreuses s'incruster dans le métal et se comportent comme des cathodes locales provoquant ainsi des piles et une corrosion localisée.

Cette brève discussion, associée aux facteurs d'échelle, confirme que dans le cas des traitements laser, l'influence de la rugosité est donc de second ordre, d'autres phénomènes jouant un rôle prépondérant.

L'atténuation des défauts de surface tels que les rayures, trous, ou autre altération du matériau dus au mauvais conditionnement du matériau est bénéfique pour la résistance à la corrosion par piqûres, mais reste mineure.

3. INFLUENCE DES DEFAUTS INTRINSEQUES A L'OXYDE

Les oxydes formés par voie thermique (catégorie à laquelle appartiennent les traitements de refusion laser) sont connus pour présenter selon leurs conditions de croissance des défauts microscopiques (fissures) voire submicroniques (pores). On peut donc s'interroger sur la présence éventuelle de ce type de défauts et les conséquences qu'ils pourraient avoir sur la sensibilité de l'acier inoxydable après traitement laser.

Les traitements laser avec un taux de recouvrement égal à 90 % sont responsables d'un mauvais comportement en corrosion des échantillons, et cela pour les toutes les séries. Les observations par microscopie électronique à balayage de la couche d'oxyde formée durant ces traitements montrent la présence d'un nombre important de fissures (Figure 50).

Ces oxydes sont épais et riches en chrome mais sont de mauvaise qualité, poreux et fissurés. Ils sont facilement pénétrés par les anions agressifs du chlore notamment. Une fois cet oxyde traversé, les anions sont confrontés, non plus au matériau de base, mais à un matériau appauvri en chrome, dont la composition ne correspond même plus à un acier inoxydable comme le montre le profil du chrome de l'échantillon C90 de la Figure 121. Une oxydation se produit sous le film passif et provoque le décollement de ce dernier durant le test de polarisation (Figure 122). En revanche, le film d'oxyde beaucoup plus mince que l'échantillon de la même série, traité avec un recouvrement de 70 %, ne présente pas de différence avant et après polarisation.

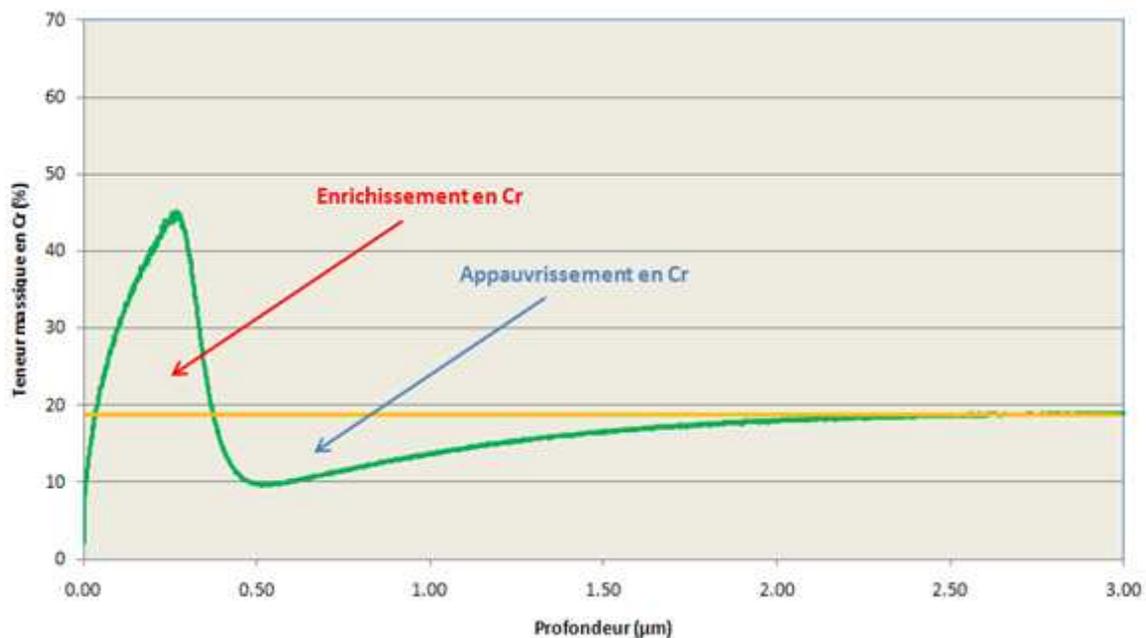


Figure 121 : Evolution de la teneur en chrome en fonction de la profondeur correspondant à l'échantillon C90

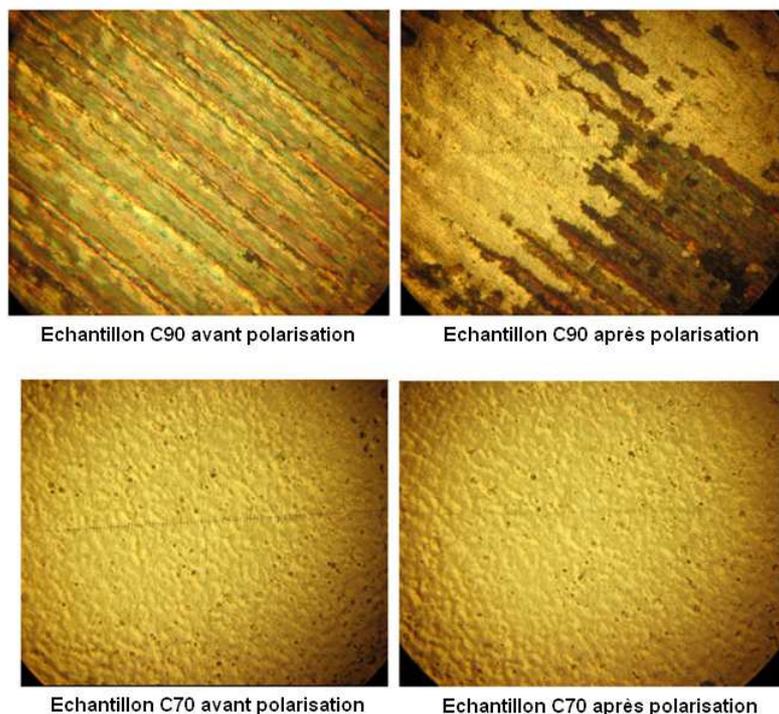


Figure 122 : Observations au microscope optique des surfaces des échantillons C70 et C90 avant et après polarisation

L'échantillon avec un recouvrement de 80 % pour la série A présente le même comportement avec un décollement de la couche d'oxyde au niveau du joint de la cellule électrochimique d'où une mauvaise résistance à la corrosion.

Les fissures et l'adhérence de la couche d'oxyde jouent donc un rôle prépondérant dans la lutte contre la corrosion.

4. RELATION ENTRE MODIFICATIONS DE LA COMPOSITION CHIMIQUE, DE STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE ET COMPORTEMENT EN CORROSION

Concernant les modifications chimiques, l'influence des éléments mineurs comme le silicium et le manganèse, n'est pas de premier ordre dans la lutte contre la corrosion. En effet, les forts enrichissements en Mn et Si aux faibles puissances (série C et D Figure 82) ne sont pas responsables d'une amélioration de la résistance par rapport aux séries A et B.

Les autres éléments mineurs tels que le titane et le cuivre dont un effet bénéfique est rapporté dans la littérature n'ont pas été étudiés car ils sont présents en trop faible quantité. De plus, aucune variation notable de leur teneur après traitement laser n'a été observée par spectroscopie à décharge lumineuse. L'effet de

l'incorporation d'azote, dont le rôle est encore très discuté n'a pas été étudié. Concernant le molybdène, l'amélioration de la résistance à la corrosion du 316L ne lui est pas attribuée (cf chapitre 4 partie 7).

La Figure 123 représente la variation du potentiel de piqûration, de la teneur en chrome, de l'épaisseur d'enrichissement maximal en chrome et de la teneur en ferrite, en fonction du recouvrement pour la série A.

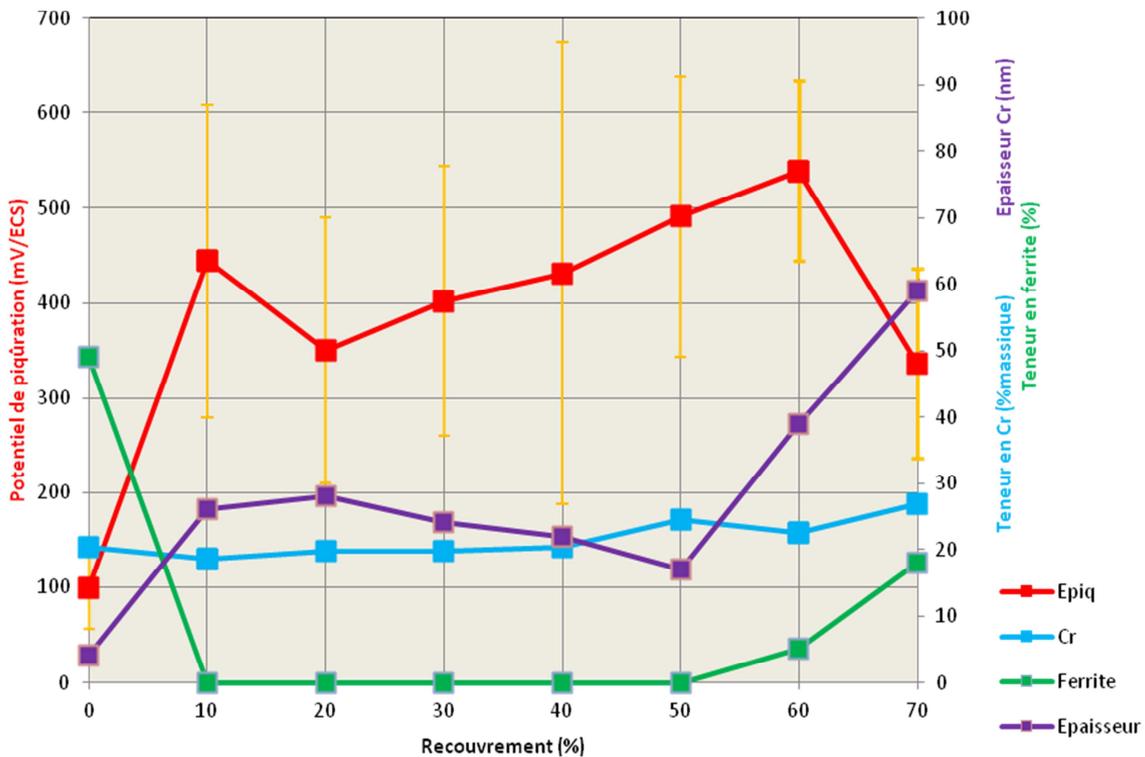


Figure 123 : Variations du potentiel de piqûration, de la teneur en chrome, de l'épaisseur d'enrichissement maximal en chrome et de la teneur en ferrite, en fonction du recouvrement pour la série A

Les échantillons correspondant aux recouvrements 80 et 90 % n'ont pas été représentés sur la Figure 123. En effet, la porosité et les fissures de leur couche d'oxyde ont déjà été décrites, et sont considérées comme des défauts intrinsèques de premier ordre, responsables du mauvais comportement en corrosion.

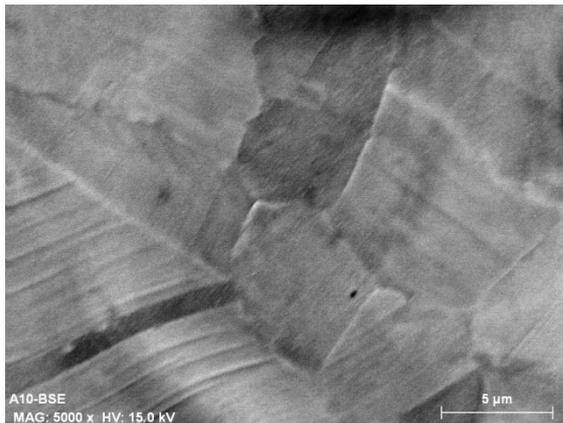
Le recouvrement 0 % représente l'échantillon d'acier inoxydable 304L brut non traité laser.

Dès lors qu'il y a traitement laser, la résistance à la corrosion est améliorée (dès le recouvrement 10 %). Cette variation du comportement vis-à-vis de l'amorçage de la corrosion par piqûres s'accompagne de modifications physico-chimiques que nous avons pu analyser :

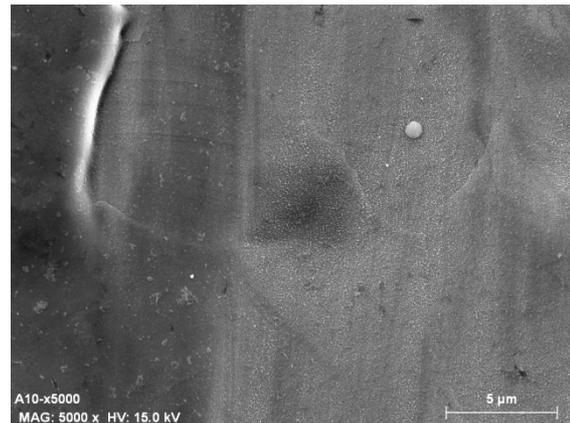
- La teneur en chrome ne varie pas, voire tend à baisser légèrement.
- En revanche, l'épaisseur de l'enrichissement maximal en chrome, qui, comme on l'a démontré, est directement proportionnelle à l'épaisseur de la couche d'oxyde, augmente de manière plus ou moins monotone quand le recouvrement s'accroît.
- La ferrite, qui s'est plus révélée être de la martensite d'écroissage pour l'échantillon brut, a

totalemment disparu avec le traitement laser.

Même si la qualité de l'oxyde joue un rôle prépondérant par rapport à son épaisseur ou sa teneur en chrome, on peut supposer que son épaisseur constitue ici un atout en jouant le rôle d'une barrière protectrice plus difficile à franchir par les ions agressifs. En effet, des grossissements de la Figure 124 pour l'échantillon concerné ne montrent aucune fissure de la couche d'oxyde, laissant supposer un oxyde de relativement bonne qualité.



Echantillon A10 Electrons rétrodiffusés



Echantillon A10 Electrons secondaires

Figure 124 : Aspect de la surface de l'échantillon A10 observé par microscopie électronique à balayage

De plus, la disparition de la martensite d'écroissage, dont la présence est néfaste en terme de résistance à la corrosion doit aussi contribuer à l'augmentation de la résistance à la corrosion de l'échantillon A10.

Même si la diminution importante du nombre d'inclusions a été démontrée uniquement pour le traitement A50 ($P = 18,5 \text{ W}$, recouvrement = 50 %), on peut supposer que le traitement, à puissance égale, mais recouvrement plus faible (10 %), aura aussi une influence sur la diminution de la densité surfacique des inclusions nocives de sulfure de manganèse, améliorant ainsi la résistance à la corrosion.

On peut s'interroger sur les résultats obtenus pour un traitement à 20 % de recouvrement, la variation de comportement en corrosion par rapport à l'échantillon 10 %, n'est accompagné d'aucun changement majeur d'état de surface. La variation du potentiel de piqûration se situant dans la gamme des écarts-types observés, il est plus raisonnable de ne pas considérer cette inflexion comme significative.

Pour les recouvrements s'étalant de 20 à 50 %, la résistance à la corrosion augmente progressivement. La teneur de ferrite reste nulle et n'a donc aucune influence.

Seule l'épaisseur d'enrichissement maximal en chrome semble inversement corrélée à l'évolution des potentiels. Parallèlement à l'augmentation des potentiels de piqûre, on constate une diminution de l'épaisseur de l'enrichissement maximal en chrome accompagnée d'une très légère augmentation de la teneur en chrome. Ainsi, en fonction du recouvrement, la couche d'oxyde reste quasiment constante voire devient de plus en plus

fine (tout en conservant une épaisseur suffisante) et de plus en plus riche en chrome. Cette caractéristique semble bénéfique pour son adhérence et donc pour la résistance à la corrosion et peut se comprendre en termes de qualité d'adhésion de la couche d'oxyde formée lors du refroidissement. En effet, une fine couche d'oxyde permet une meilleure accommodation des contraintes réduisant ainsi les risques de décollement.

On peut très brièvement expliquer cette aptitude en rappelant quelques concepts associés à l'oxydation de matériaux métalliques. Le volume molaire des oxydes diffère en général de celui des métaux correspondant. Dans le cas qui nous intéresse (oxyde de chrome) le rapport des coefficients de dilatation de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 ($7,3 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) et de l'alliage ($18,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) vont déterminer les contraintes qui se développent lors du cycle de refroidissement qui risque d'induire des contraintes de compression à l'origine d'un décollement de la couche oxyde du substrat.

Si on analyse le cas du recouvrement à 60 %, qui conduit à la formation d'une couche d'oxyde plus épaisse que celle observée dans la plage correspondant à des taux de recouvrement allant de 10 à 50 %, on note que cet aspect mécanique lié à l'adhérence de la couche d'oxyde ne semble pas affecter la résistance à la piqûration.

Pour le recouvrement de 70 %, la valeur du potentiel de piqûration chute brutalement. Ceci est très probablement directement lié à l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde qui se fissure lors du refroidissement. L'examen de la Figure 125, montre en effet quelques défauts au niveau de la surface de l'échantillon.

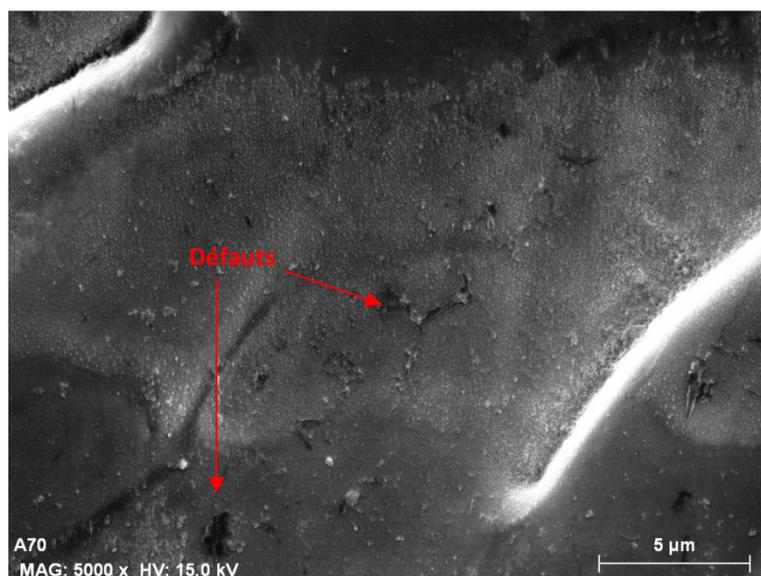


Figure 125 : Analyse par MEB de la surface de l'échantillon A70 (électrons secondaires)

La Figure 126 représente la variation des potentiels de piqûration et de différentes propriétés physico-chimiques en fonction du recouvrement pour la série B (P = 14 W).

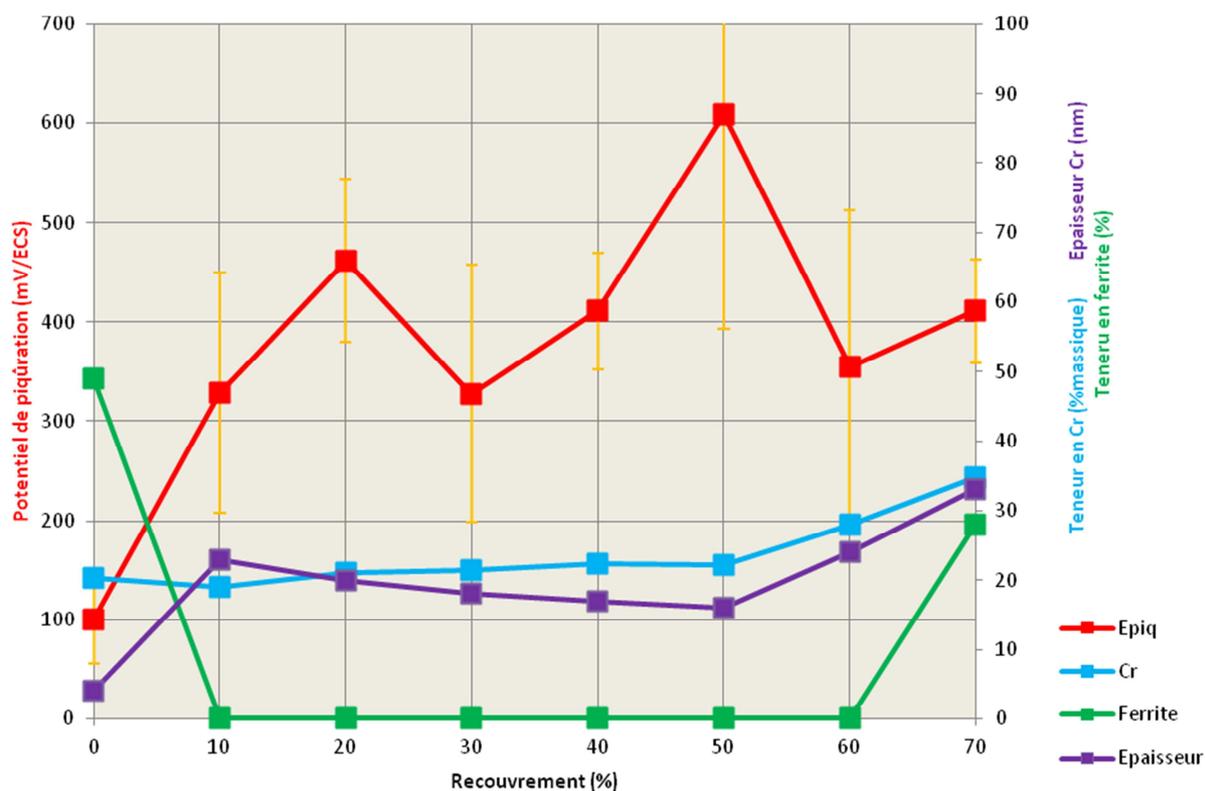


Figure 126 : Variations du potentiel de piqûration, de la teneur en chrome, de l'épaisseur d'enrichissement maximal en chrome et de la teneur en ferrite, en fonction du recouvrement pour la série B

De même que pour la série A, dès lors qu'il y a traitement laser (peu importe le recouvrement), les valeurs des potentiels de piqûration augmentent, traduisant une amélioration de la résistance à l'amorçage de la corrosion par piqûres. En effet, le traitement effectué avec un recouvrement de 10 %, permet de multiplier par trois le potentiel de piqûration de l'échantillon brut sans qu'il y ait pour autant une augmentation de la teneur en chrome. Cette amélioration du comportement en corrosion ne s'explique donc pas par la teneur en chrome, mais semblerait plus liée à l'épaisseur d'enrichissement en chrome (et donc à l'épaisseur de la couche d'oxyde) et à la disparition de la martensite d'écroissage.

Pour les échantillons traités par laser avec des taux de recouvrements compris entre 10 et 50 %, les teneurs en chrome et en ferrite sont constantes, alors que les valeurs des potentiels de piqûration fluctuent. Seule l'épaisseur d'enrichissement en chrome semble diminuer avec le recouvrement pour atteindre sa valeur la plus basse pour le recouvrement à 50 % qui correspondrait au meilleur traitement en termes de résistance à la corrosion. Une fine couche d'oxyde de chrome conduirait donc à une meilleure résistance à la corrosion.

Pour des taux de recouvrement variant de 50 % à 70 %, à la fois la teneur en chrome, la teneur en ferrite et l'épaisseur de l'enrichissement en chrome augmentent sans que la résistance à la corrosion ne soit améliorée pour autant. Il faut noter, pour ces taux de recouvrement, le comportement très semblable des séries A et B.

La Figure 127 représente la variation des potentiels de piqûration et de différentes propriétés physico-chimiques en fonction du recouvrement pour la série C (P = 9,5 W).

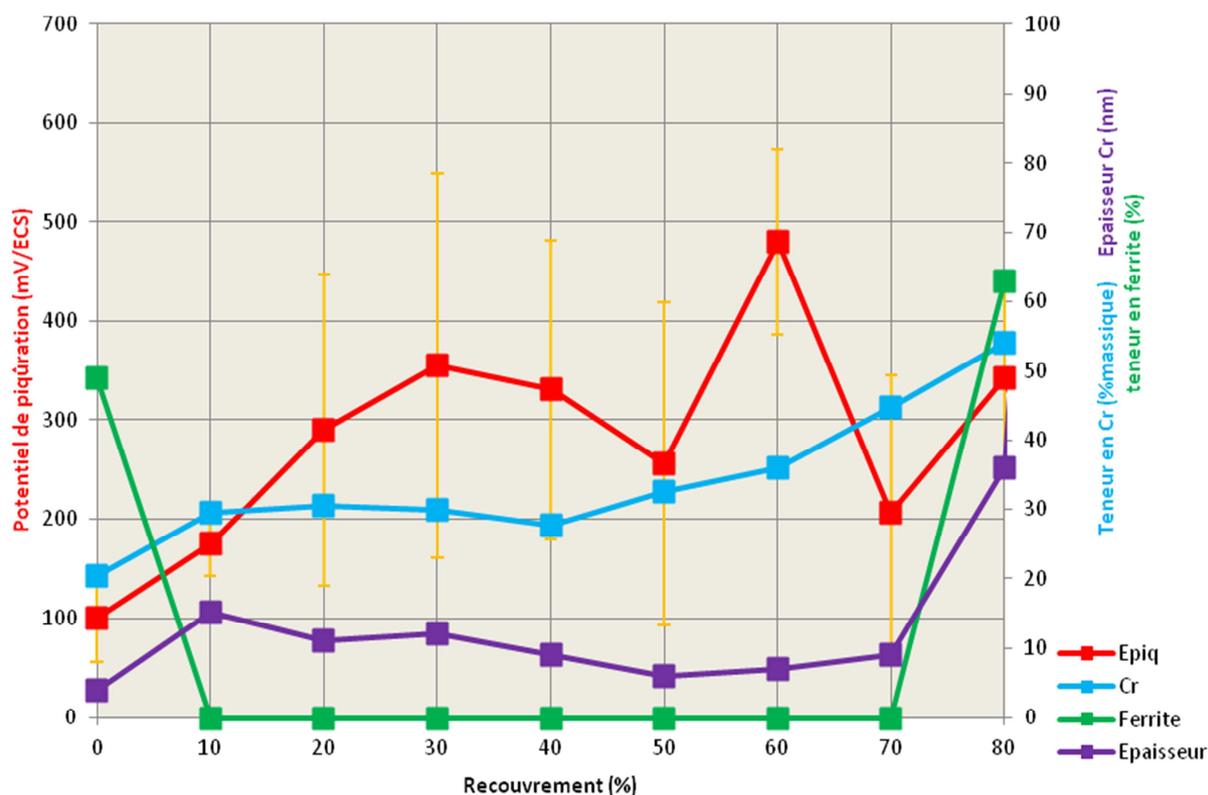


Figure 127 : Variations du potentiel de piqûration, de la teneur en chrome, de l'épaisseur d'enrichissement maximal en chrome et de la teneur en ferrite, en fonction du recouvrement pour la série C (P = 9,5 W)

Pour les conditions de traitement correspondant à la série C, le comportement en corrosion est également amélioré dès lors qu'il y a traitement laser (Figure 127). Pour les recouvrements compris entre 10 et 70 %, la teneur en chrome augmente légèrement avec le recouvrement alors que l'épaisseur d'enrichissement diminue progressivement. Le meilleur potentiel de piqûration, atteint pour un recouvrement de 60 %, est encore une fois associé à une couche d'oxyde de faible épaisseur avec une teneur en chrome importante (36 % massique). Rappelons que pour cette série, à partir du recouvrement 30 %, les rapports Cr/Fe deviennent supérieurs à 1 et le meilleur rapport atteint 4 pour le recouvrement 70 %, qui n'est pas associé au meilleur comportement en corrosion. Ce rapport Cr/Fe ne semble pas être un facteur essentiel, il n'apporte pas d'amélioration significative de la résistance à la corrosion par rapport aux séries A et B dont les rapports Cr/Fe sont beaucoup plus faibles.

Pour le recouvrement 80 %, l'apparition d'une grande quantité de ferrite est couplée à une augmentation du potentiel de piqûration. Néanmoins il est difficile d'évaluer l'influence de l'apparition de la ferrite sur la résistance à la corrosion car ce phénomène est accompagné d'une augmentation importante de la teneur en chrome et de l'épaisseur de la couche d'oxyde qui, à ce taux de recouvrement, reste adhérente (car la puissance est diminuée par rapport aux deux séries précédentes).

Enfin, la Figure 128 représente la variation des potentiels de piqûration et de différentes propriétés physico-chimiques en fonction du recouvrement pour la série D (P = 7 W).

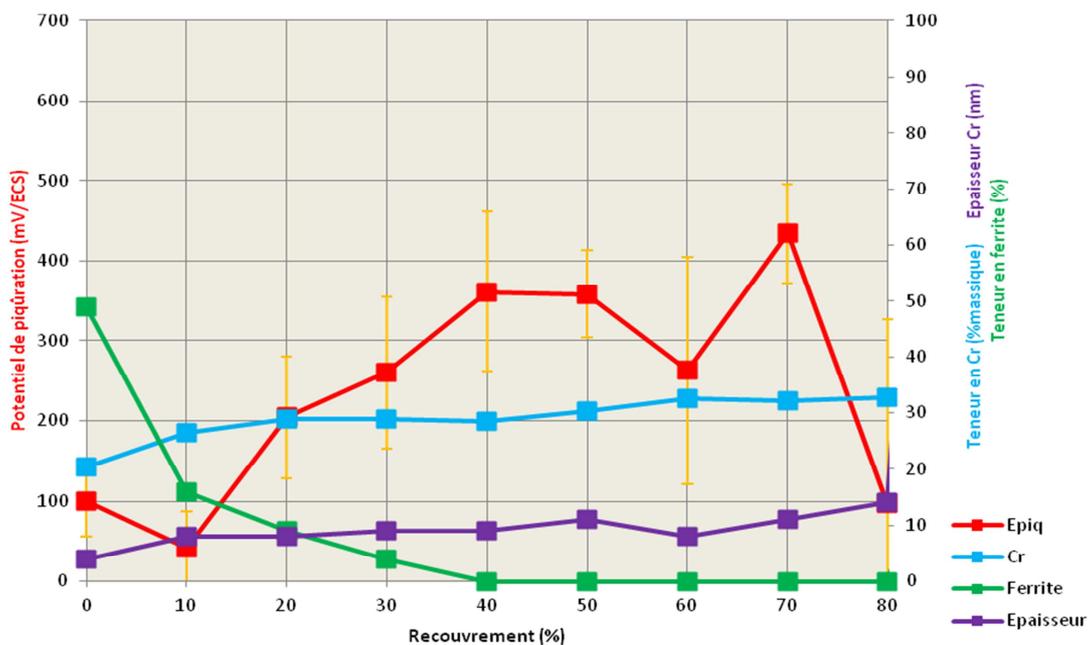


Figure 128 : Variations du potentiel de piqûration, de la teneur en chrome, de l'épaisseur d'enrichissement maximal en chrome et de la teneur en ferrite, en fonction du recouvrement pour la série D (P = 7 W)

Contrairement aux séries précédentes, le traitement laser avec un recouvrement de 10 % ne permet pas l'amélioration de la résistance à la corrosion. En revanche, teneur et épaisseur d'enrichissement en chrome sont augmentées comme pour les autres séries. Seule la teneur en ferrite présente un comportement différent puisqu'elle atteint 16 % alors qu'elle est nulle pour les autres séries. En réalité, il est très peu probable que ce soit de la ferrite formée à haute température puis figée à l'ambiante. Le traitement étant très peu puissant (P = 7 W), l'énergie absorbée par le matériau, pour des traitements avec de faibles recouvrements, n'a pas été suffisante pour faire disparaître la martensite d'écroissage de l'échantillon brut. On constate que la teneur en martensite diminue progressivement avec le recouvrement, pour disparaître totalement pour un recouvrement de 40 %. La présence de martensite, au recouvrement 10 %, n'explique pas, à elle seule, le mauvais comportement en corrosion, la puissance de traitement étant faible, la taille de la zone fondue est diminuée et le recouvrement entre les impacts ne se fait plus. Il reste donc des zones non traitées au laser, et la surface du matériau est hétérogène (Figure 129). Pour le reste des recouvrements, à la fois la teneur en ferrite et l'épaisseur d'enrichissement sont quasiment constantes, et n'expliquent pas à elles seules les variations de comportement électrochimique associées.

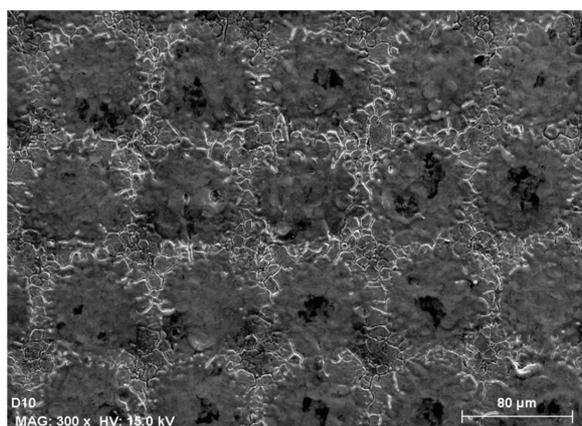


Figure 129 : Aspect de la surface de l'échantillon D10 (P = 7 W, recouvrement = 10 %) (analyse par MEB)

5. INFLUENCE DES MODIFICATIONS INCLUSIONNAIRES

Lors des traitements laser effectués, on rappelle que le matériau de base est fondu sur une épaisseur variable allant jusqu'à 1,5 μm selon les conditions de puissance ce qui va entraîner une mise en solution de l'ensemble des éléments de la microstructure initiale, en particulier on peut s'interroger sur l'évolution des inclusions. En effet, des traitements de refusion thermique [P. Poyet, 1973] ont montré leur efficacité vis-à-vis de la mise en solution des inclusions de MnS, et donc de l'amélioration du comportement en corrosion par piqûres des nuances refondues.

Pour tester cette hypothèse dans le cas des traitements laser mis en œuvre dans cette étude nous avons réalisé un traitement laser avec une puissance de 18,5 W et un recouvrement de 50 % sur un acier inoxydable de norme AISI 303. Le comptage inclusionnaire décrit au chap.3 §3.3.1, a montré qu'après traitement la densité surfacique de ces inclusions avait été réduite d'un facteur 7.

Cependant, cette amélioration en termes de propreté inclusionnaire de la surface de l'échantillon après traitement conduit à une augmentation du potentiel de piqûre de seulement 65 mV de la courbe de polarisation vers des potentiels plus nobles.

Plusieurs explications à cette faible réduction de la sensibilité à l'amorçage de la piqûration sont possibles :

- Malgré la forte diminution surfacique des inclusions de sulfure de manganèse, ces dernières restent toujours présentes en trop grand nombre pour améliorer sensiblement le comportement en corrosion.
- Le rôle des inclusions de sulfure de manganèse ne constituerait plus un défaut métallurgique aggravant lorsque le matériau est oxydé lors d'un processus de relaxation thermique en phase gazeuse.

6. CONCLUSIONS

Le traitement de refusion de surface par laser s'accompagne d'un grand nombre de modifications des propriétés de l'extrême-surface de la nuance d'acier inoxydable, la plus évidente étant son oxydation.

L'alliage initialement passivable mais sensible à la corrosion par piqûres voit ses propriétés de résistance à la corrosion par piqûres (amorçage) améliorées par un traitement laser de haute énergie pour une plage assez large de conditions de recouvrement des zones fondues. En effet, pour les faibles recouvrements à faible puissance, la surface est traitée de façon inhomogène et des zones non traitées subsistent.

Dans tous les autres cas, il se forme à la surface du matériau un oxyde plus ou moins enrichi en chrome.

Nous avons analysé tout d'abord l'effet de cette oxydation après refusion superficielle, sur l'évolution du

potentiel de piqûre, en évaluant successivement :

- l'épaisseur de la couche d'oxyde de chrome (déterminée avec le paramètre « épaisseur d'enrichissement maximal en chrome »)
- sa teneur en chrome
- la présence de défauts microscopiques de la couche d'oxyde (fissures, pores)

La teneur en chrome seule ne suffit pas à expliquer le comportement en corrosion de l'acier inoxydable 304L traité laser. La qualité de la couche d'oxyde doit être prise en compte. Une fine couche compacte et adhérente, avec des teneurs en chrome de l'ordre de 20 %, suffit pour améliorer sensiblement la résistance à la corrosion localisée. On remarquera que pour chaque série de traitements laser, les meilleurs comportements en corrosion sont associés aux couches d'oxydes les plus fines. En effet, on peut supposer qu'elles sont plus denses et que leur faible épaisseur leur permet d'accommoder les contraintes lors du refroidissement, et donc d'avoir une meilleure adhérence.

Le mauvais comportement en corrosion de certains échantillons s'explique par la formation de couches d'oxyde trop épaisses pour les taux de recouvrements élevés. Ces dernières sont fissurées et on peut supposer qu'elles sont plus poreuses (aucune étude de porosité n'ayant été possible dans le cadre de cette étude) laissant les ions Cl^- les pénétrer et entraînant un appauvrissement en chrome sous-jacent.

Puis, nous avons évalué l'efficacité des traitements laser effectués d'un point de vue métallurgique. En effet, une des hypothèses envisagées à l'origine du travail était de réduire, par ce type de traitement laser, les sites d'amorçage préférentiels des piqûres. Ces sites ont été clairement identifiés sur ce type d'acier inoxydable AISI 304L comme étant les inclusions de MnS (de composition voisine de MnS car alliées à des éléments métalliques puisque formées pendant la coulée de l'acier). Des essais, menés sur un acier inoxydable de composition chimique proche de celle de l'acier 304L mais très riche en inclusions de type MnS, ont montré une diminution de la densité surfacique de ces défauts après traitement laser. La diminution de la densité de ces défauts surfaciques conduit clairement à une amélioration de la résistance à la corrosion, mais qui reste en deçà de ce qui pouvait être attendu. En effet, il est difficile d'affirmer que les traitements laser réalisés, éliminent la totalité des inclusions dans le volume fondu par une remise en solution.

Par ailleurs, au cours de l'étude on a pu noter que les traitements laser réalisés conduisaient à une évolution de la structure du métal refondu sous-jacent à l'oxyde qu'il n'est pas possible de relier directement à la sensibilité de l'alliage à l'amorçage des piqûres. On pourrait plus relier cette évolution de structure à la résistance à la corrosion dans les sites de piqûration, ce qui n'est pas accessible par l'analyse des essais potentiocinétiques. Cependant, l'évolution de la microstructure peut dans certains cas être considérée comme un élément favorable à la réduction de la dissolution dans le germe de piqûre qui se forme par la mise en défaut du film d'oxyde. En empêchant la piqûre d'atteindre une taille critique, cette dernière reste au stade métastable, permettant une repassivation.

En complément, la normalisation de la surface conduit à une structuration de surface contrôlée, effaçant ainsi les défauts associés aux conditions de parachèvement et de conditionnement de la tôle livrée.

En conclusion, la principale difficulté rencontrée dans l'analyse des résultats expérimentaux obtenus, a été de hiérarchiser l'importance des différents phénomènes résultant du traitement laser. Ceux-ci sont interdépendants, et restent impossibles à isoler les uns des autres pour les faire varier individuellement de façon à découpler leurs effets sur la sensibilité de l'alliage testé vis-à-vis de l'amorçage des piqûres en milieu

chloruré.

Viennent s'ajouter à ce problème :

- le caractère aléatoire de la corrosion par piqûration, qui nous empêche de tirer des conclusions fiables en n'effectuant que 5 mesures de potentiel. La forte dispersion de ces potentiels conforte ces propos.
- Le fait de partir d'un matériau lui-même inhomogène en termes de composition (Figure 71) et de défauts
- La difficulté de caractériser l'extrême-surface, les analyses des premiers nanomètres restant délicates pour les raisons décrites au chap.3 §3.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans un contexte où les conditions d'utilisation des matériaux sont de plus en plus sévères et où l'on cherche à allonger la durée de vie des installations, la lutte contre la corrosion est primordiale. Plutôt que d'employer des matériaux avec un coût souvent très élevé, nous avons montré, par une étude bibliographique de différentes approches de la corrosion par piqûration, qu'il était envisageable d'améliorer la résistance à la corrosion localisée de l'acier inoxydable 304L, en modifiant uniquement ses propriétés de surface.

En effet, l'augmentation de la teneur en chrome, en molybdène et en azote, la modification de la densité, de la morphologie et de la composition chimique des inclusions non métalliques, la remise en solution de ces précipités, la diminution des hétérogénéités sont autant de facteurs sur lesquels il est possible d'intervenir pour modifier la réactivité de la surface de l'acier lui conférant ainsi un meilleur comportement en corrosion.

La refusion de surface par laser, est une technique originale et adaptée, permettant de modifier ces propriétés de surface tout en conservant les propriétés à cœur du matériau. La physique de l'interaction laser-matière gouverne les modifications physico-chimiques. Or, les paramètres qualifiant un laser sont nombreux, leur choix et leur maîtrise sont donc primordiaux.

L'objectif de ce travail était d'utiliser le laser comme une source de chaleur conduisant à un régime de fusion de la surface. Le choix du laser s'est donc porté sur un laser fibre dopé Ytterbium (1060 nm) dont la durée d'impulsion est de quelques dizaines de nanosecondes avec des éclaircissements de l'ordre de la dizaine de mégawatts par centimètre carré. Dans ces conditions expérimentales, la montée en température de l'extrême-surface (sur environ 1 μm) est quasi instantanée et les vitesses de solidification ultra-rapides, constituant donc un des principaux intérêts de la méthode. La température et la durée des phénomènes thermiques imposent les conditions d'oxydation et gouvernent l'épaisseur et la nature du film d'oxyde induit par le traitement laser. En plus des défauts, inhérents au matériau, ces oxydes formés par voie thermique peuvent présenter, selon les conditions de croissance, des défauts microscopiques (fissures) ou submicroniques (pores).

Ainsi, pour étudier l'influence des paramètres laser sur les modifications physico-chimiques de surfaces, nous avons effectué plusieurs traitements laser en faisant varier indépendamment deux paramètres laser : le recouvrement des impacts et la puissance. Après traitement laser, les échantillons ont été caractérisés pour vérifier si les modifications physico-chimiques attendues avaient bien lieu, et établir une corrélation entre propriétés de surface et paramètres laser.

Ainsi, nous avons mis en évidence que les paramètres laser appliqués lors du traitement gouvernaient les changements de morphologie, de composition chimique, de structure et de cristallographie.

Néanmoins, les analyses de composition de l'extrême-surface, à différentes échelles, ont révélé des variations de composition de l'oxyde pour un même échantillon. Ceci s'explique par le fait que le matériau de départ est inhomogène tant en termes de distribution des défauts qu'en termes de composition surfacique. De plus, la répartition gaussienne de l'énergie du faisceau implique qu'au sein d'un impact l'énergie déposée n'est pas uniforme. Le recouvrement des tirs laser est à l'origine de zones traitées un nombre de fois différentes et contribue aussi à accentuer l'inhomogénéité de la couche d'oxyde.

Afin de caractériser la modification de la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable 304L après traitement laser, nous avons utilisé une méthode potentiodynamique permettant de déterminer un potentiel critique caractérisant la sensibilité de l'alliage à la corrosion par piqûres.

Dans la grande majorité des conditions testées, les traitements laser sont bénéfiques. Cependant, la sensibilité

à l'amorçage des piqûres dépend fortement des paramètres laser (puissance et recouvrement) imposés lors du traitement. Nous avons ainsi pu déterminer plusieurs plages de paramètres laser menant à des améliorations importantes de la résistance à la corrosion notamment pour des recouvrements compris entre 30 et 60%.

Le traitement de refusion de surface par laser s'accompagne d'un grand nombre de modifications des propriétés de l'extrême-surface, la plus évidente étant son oxydation. Nous avons donc analysé l'effet de cette oxydation après refusion superficielle, sur l'évolution du potentiel de piqûre, en évaluant l'épaisseur de la couche d'oxyde, sa teneur en chrome, et la présence de défauts.

La teneur en chrome seule ne suffit pas à expliquer le comportement en corrosion de l'acier inoxydable 304L après traitement laser. La qualité de la couche d'oxyde doit être prise en compte. Une fine couche compacte et adhérente, avec des teneurs en chrome de l'ordre de 20 %, suffit pour améliorer sensiblement la résistance à la corrosion localisée. Les meilleurs comportements en corrosion sont associés aux couches d'oxydes les plus fines. En effet, nous pouvons supposer qu'elles sont plus denses et que leur faible épaisseur leur permet d'accommoder les contraintes lors du refroidissement, et donc d'avoir une meilleure adhérence.

Le mauvais comportement en corrosion de certains échantillons s'explique par la formation de couches d'oxyde trop épaisses pour les taux de recouvrements élevés. Ces dernières sont fissurées et on peut supposer qu'elles sont plus poreuses, laissant les ions Cl^- les pénétrer et facilitant ainsi la corrosion de la zone sous jacente de l'alliage appauvrie en chrome par le processus d'oxydation.

D'un point de vue métallurgique, une des hypothèses envisagées à l'origine du travail était de réduire, par traitement laser, les sites d'amorçage préférentiels des piqûres : les inclusions de sulfure de manganèse. Le traitement laser, pour des paramètres contrôlés, tend à réduire la densité surfacique de ces défauts et conduit à une amélioration de la résistance à la corrosion, mais qui reste en deçà de ce qui pouvait être attendu. En effet, il est difficile d'affirmer que les traitements laser réalisés, éliminent la totalité des inclusions dans le volume fondu par une remise en solution.

En complément, la normalisation de la surface conduit à une structuration de surface contrôlée, effaçant ainsi les défauts associés aux conditions de parachèvement et de conditionnement de la tôle livrée.

La principale difficulté rencontrée dans l'analyse des résultats expérimentaux obtenus, a été de hiérarchiser l'importance des différents phénomènes résultant du traitement laser. Ceux-ci sont interdépendants, et par conséquent impossibles à faire varier individuellement de façon à découpler leurs effets sur la sensibilité de l'alliage testé vis-à-vis de l'amorçage des piqûres en milieu chloruré. Néanmoins, la nature de l'oxyde thermique et ses défauts sont du premier ordre pour l'amorçage des piqûres.

Viennent s'ajouter à cette difficulté :

- Le caractère aléatoire de la corrosion par piqûration, qui nous empêche de tirer des conclusions fiables.
- La difficulté de caractériser l'extrême-surface, les analyses des premiers nanomètres restant délicate.
- Le peu de connaissances que l'on a sur le comportement en milieu aqueux d'échantillons pré-oxydés. Cet aspect est d'autant plus délicat à appréhender pour les traitements lasers qu'ils conduisent à une croissance de l'oxyde quasi-impossible à décrire avec des lois généralement proposées pour des conditions d'oxydation isothermes.

L'amélioration importante de la résistance à la corrosion par piqûration, pour des paramètres laser contrôlés, a

été clairement démontrée, pour les aciers inoxydables AISI 304L et AISI 316L et dans une moindre mesure pour l'acier inoxydable AISI 303. Ainsi, les potentiels de piqûration ont été augmenté de +510mV pour le 304L, de +450mV pour le 316L et de +65mV pour le 303.

Les améliorations sont supérieures à celles rencontrées dans la littérature avec des lasers continus, mais l'épaisseur traitée avec notre laser impulsif est beaucoup plus faible, avec une zone fondue d'environ 1 μm . Il est donc nécessaire de réaliser des tests longue durée pour s'assurer de la robustesse du matériau traité pour qualifier le vieillissement dans le milieu d'utilisation. Pour répondre à des applications nucléaires, le comportement du matériau en conditions d'utilisation doit être étudié. Des tests en conditions représentatives à l'aide d'autoclave seraient à envisager.

Par ailleurs, nous avons déterminé les phénomènes importants pour l'amélioration de la résistance à la corrosion, mais leur hiérarchisation n'est pas établie. Ainsi, il faudrait progresser dans l'analyse des mécanismes afin d'établir des modèles phénoménologiques. Les vitesses de solidification ultra-rapides impliquent des conditions hors équilibre qui rendent complexes l'expertise expérimentale et la modélisation.

Dans une démarche de compréhension plus fine du rôle de chacun des phénomènes engendrés par le traitement laser et afin de les décorréler, il faudrait tester le procédé sur d'autres matériaux de nature et de composition différentes, comme cela a été fait avec le 316L et le 303. Une autre piste serait l'utilisation d'un laser avec une répartition homogène en énergie qui permettrait de s'affranchir de l'hétérogénéité du traitement. Cette démarche couplée avec de la microélectrochimie permettrait de mieux appréhender les phénomènes qui interviennent au cœur de l'impact laser.

Des modèles doivent aussi être établis en situation de corrosion à potentiel libre où il est probable que les films d'oxydes ainsi formés lors du traitement laser exercent une influence déterminante sur les phénomènes cathodiques (réduction de l'oxygène en particulier) mis en jeu lors des processus de couplage galvanique non accessibles par la méthode potentiocinétique choisie pour caractériser leur résistance intrinsèque à l'amorçage. En couplant ces modèles de comportement aux modèles décrivant l'interaction laser-matière, une démarche raisonnée du choix des paramètres laser à appliquer en vue de fonctionnaliser à souhait la surface des matériaux, aussi bien dans un cadre préventif que curatif, pourrait être envisagée.

L'objectif ultime étant de qualifier industriellement le procédé, la possibilité de traiter des pièces de grande taille et de géométrie complexe devrait être étudiée, tout comme la production de pièces en grande quantité dans des conditions techniquement, économiquement et à des échelles de temps acceptables.

RÉFÉRENCES

- [R.C. Alkire, 1989] R.C. Alkire, S.E. Lott, The Role of Inclusions on Initiation of Crevice Corrosion of Stainless Steel J. Electrochem. Soc. 136, p3256, 1989
- [O. Akgun, 1995] O. Akgun, Journal of Materials Science, vol 30, p6097-6104, 1995
- [O.V Akgun, 1995] O.V Akgun, O.T Inal, Laser surface melting and alloying of type 304L stainless steel Journal of materials science 30, p6105-6112, 1995
- [J.C. Andre, 1992] J.C. Andre´ and A.B. Vannes, Ed., Techniques d'utilisation des photons-principes et applications, DOPEE Diffusion, Avon, France, p 708, 1992
- [Anzieu, 2007] Clefs CEA - N° 55 –Les filières innovantes de réacteurs nucléaires, les futurs réacteurs à neutrons rapides et caloporteur sodium, p15, 2007
- [M.A. Baker, 1993] M.A. Baker and J.E. Castle, The initiation of pitting corrosion at MnS inclusions, Corrosion Science, 34, p. 667, 1993
- [J. Barralis, 1983] J. Barralis et G. Maeder, Métallurgie tome 2 alliages ferreux, ENSAM Paris, 1983
- [B. Baroux, 1982] B. Baroux, S.Baltenneck, Métaux et Corrosion, p 1, Jan 1982
- [B. Baroux, 1989] B. Baroux, "A Multistep Birth and Death Model for local breakdown of passivity" (6e symposium international de passivité, Sapporo, Japon, Sept 1989
- [B. Baroux, 2002] B. Baroux, Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, 2nd Edition ed, P. Marcus. New-York: Marcel Dekker, Inc , 2002
- [B. Baroux] B. Baroux, La corrosion par piqûre des aciers inoxydables (cours internet)
- [M. Bastidas, 2002] J.M. Bastidas, C.L. Torres, E. Cano and J.L. Polo – Influence of molybdenum on passivation of polarised stainless steels in a chloride environment – Corrosion Science 44, p625–633, 2002
- [A. Bautista, 2001] A. Bautista, U. Bertocci, F. Huet, Noise resistance applied to corrosion measurements V. Influence of electrode asymmetry, Journal of the Electrochemical Society , 148(10), B412-B418, 2001
- [L. Beaunier, 1997] L. Beaunier, C. Pasquier, F. Pillier, P. Laurens, Stainless steel surface alloying process with molybdenum or ruthenium by high energy excimer laser: structural, electrochemical and corrosion properties , From Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering, 3097 (Lasers in Material Processing), 443-452, 1997
- [G. Bianchi, 1970] G. Bianchi et al, Chemical etching and pitting of stainless steel, Corr. Sci., p19, 1970
- [G. Bianchi, 1972] G. Bianchi, A. Cerquetti, F. Mazza and S. Torchio, Electronic properties of oxide films and pitting susceptibility of type 304 stainless steel, Corrosion Science, Vol. 12, pp. 495 to 502. Pergamon Press, 1972
- [J.O.M Bockris, 1977] J.O.M Bockris, A.K.N. Reddy "modern Electrochemistry" (vol 1 et 2) Plenum/ Rosetta Ed. New-York, 1977
- [A.S. Bransden, 1990] A.S. Bransden, J.H.P.C. Megaw, P/H. Balkwill and C. Westcott, Metal Surface Treatment and Reduction in Pitting Corrosion of 304L Stainless Steel by Excimer Laser, journal of modern Optics, vol 37, no 4, p813-828, 1990

- [A.R. Brooks, 1986] A.R. Brooks, C.R. Clayton, K. Doss and Y.C. Lu, On the role of Cr in the passivity of stainless steel, J. Electrochem. Soc. 133(12), p2459–2464, 1986
- [N. Cabrera, 1948] N. Cabrera, N.F. Mott, Theory of the oxidation of metals, Report on Progress in Physics, vol 12, p267, 1948
- [N.S. Cannon, 1995] N.S. Cannon, D.J. Flesher, Lasers for the radioactive decontamination of concrete. Elevated temperature coatings. Proceedings of a symposium: High temperature coating, p385- 391, 1995
- [C. Carboni, 2001] C. Carboni, P. Peyre, G. Béranger, C. Lemaire, et al. Corrosion localisée par piqûres de l'acier 316L traité par choc-laser Rapport LULI : D2 –2001
- [C. Carboni, 2002] C. Carboni, « Influence de traitements mécaniques de surface (choc laser et grenailage de précontrainte) sur la tenue à la corrosion localisée de l'acier inoxydable 316L », Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne, 2002.
- [C.Y.Chao, 1981] C.Y.Chao, L.F.Lin, D.D. MacDonald, « A point defect model for anodic passive film : film growth kinetics » , Journal of Electrochemical Society, 128, 1187-1194, 1981
- [Chengyun Cui, 2008] Chengyun Cui, Jiandong Hu, Yuhua Liu, Kun Gao, Zuoxing Guo, Formation of nano-crystalline and amorphous phases on the surface of stainless steel by Nd:YAG pulsed laser irradiation, Applied surface Science 254, p6779-6782, 2008
- [E. Chikarakara, 2011] E. Chikarakara, S. Naher, D. Brabazon, Analysis of microstructural changes during pulsed CO2 laser surface processing of AISI 316L stainless steel, Advanced Materials Research, Vols 264-265, p1401-1408, 2011
- [P.H. Chong, 2004] P.H. Chong, Z. Liu, X.Y. Wang, P. Skeldon, Pitting corrosion behavior of large area laser surface treated 304L stainless-steel, Thin Solid films 453-454, p388-393, 2004
- [P. Combrade, 2005] P. Combrade, Dossier Référentiel des matériaux d'un stockage de déchets à haute activité et à vie longue, 2005
- [A. Conde, 2001] A. Conde, I. Garcia, J.J de Damborenea, Pitting corrosion of 304 stainless steel after laser surface melting in argon and nitrogen atmospheres, Corrosion Science 43, p817-828, 2001
- [J. Costain, 2009] J. Costain, Chef du Marketing Pétrole et Gaz de GE Enterprise Solutions, <http://news.directindustry.fr/press/ge-inspection-technologies/nouveau-systeme-ge-pour-la-surveillance-en-ligne-9257-336250.html>, 2009
- [P.T. Cotterell, 1983] P.T. Cotterell, R. P Frankenthal, G.W. Kammlott and D.J. Siconolfi, Effect of laser surface melting on some corrosion characteristics of an iron-chromium alloy, J. Electrochem. Soc, vol 130, n°5, 1983
- [Cours optique ingénieur, OPI] [www.optique-ingenieur.org /fr/ cours/OPI_fr_M01_C03 /co/ Contenu _15 .html](http://www.optique-ingenieur.org/fr/cours/OPI_fr_M01_C03/co/Contenu_15.html)
- [J. L. Crolet, 1995] J. L. Crolet, Du bon usage de l'électrochimie, Elf aquitaine, Pau, La revue de métallurgie CIT, Science génie des matériaux, dec 1995
- [B. Cullity, 1978] B. Cullity, Element of X ray diffraction, Adison-Wesley, New York, p389-411, 1978
- [P.J Cunat, 2000] P.J Cunat, Aciers inoxydables : Propriétés. Résistance à la corrosion, Techniques de l'ingénieur, 2000
- [P.J Cunat, 2000] P.J Cunat, Les aciers inoxydables, critères de choix et de structure, Les techniques de

l'ingénieur, 2000

[F. Dabosi, 1994] F. Dabosi, G. Béranger, B. Baroux, Corrosion localisée, les éditions de physique, p 265, 1994

[M. Das Neves, 2010] Mauricio David M. das Neves, A. Lotto, J. Roberto Berretta, W. de Rossi, N. Dias V. Junior, Microstructuredevelopment in Nd : YAG laser welding of AISI 304 and Inconel 600, Welding Internaional, Vol 24, No 10, p739-748, 2010

[T.H. Dimogerontakis, 2005] T.H. Dimogerontakis, R. Oltra, O. Heintz, Thermal oxidation induced during laser cleaning of aluminium-magnesium alloy, Applied Physics A, Vol 81, 1173-1179, 2005

[C. Donik, 2010] Crtomir Donik, Irena Paulin, Monika Jenko, Influence of MnS inclusions on the corrosion of austenitic stainless steels ISSN 1580-2949, Original scientific article MTAEC9, 44(2)67, 2010

[P. Drüde, 1922] P.Drüde, "theory of optic", Longman and Green, New York, 1922

[G.S. Eklund, 1974] G.S. Eklund, Initiation of Pitting at Sulfide Inclusions in Stainless Steel, J. Electrochem. Soc. 121, p467, 1974

[R. Escobar Galindo, R. Gago, A. Lousa, J.M. Albella], Comparative depth-profiling analysis of nanometer-metal multilayers by ion-probing techniques, Trends in Analytical Chemistry, Vol 28 No 4, 2009

[J. R. Galvele, 1976] J. R. Galvele, Transport Processes and the Mechanism of Pitting of Metals, J. Electrochem. Soc., 123, 464, 1976

[D. Garcia-Alonso, 2011] D. Garcia-Alonso et al, Pre-/during-/post-laser processes to enhance the adhesion and mechanical properties of thermal-sprayed coatings with a reduced environmental impact, Journal of Thermal Spray technology vol 20(4), p719, 2011

[F. Falkenberg, 1999] F. Falkenberg and I. Olefjord, International symposium in honor of professor Norio Sato : Passivity and localized corrosion, Pennington, New Jersey Electrochemical Society, 1999

[M.G.S. Ferreira, 2002] M.G.S. Ferreira, M. Da Cunha Belo, N.E. Hakiki, G. Goodlet, M.F. Montemor and A.M.P. Somões – Semiconducting properties of oxide and passive films formed on AISI 304 stainless steel and alloy 600 – J. Braz. Chem. Soc. 13(4),p433–440, 2002

[S. Fujimoto, 2011] S. Fujimoto and R. H. Jung, Passive films formed on austenitic stainless steels under humid atmospheric environments, 62nd ISE meeting, Niigata Japon, 11-16 sept 2011

[F.Gaben, 1998] F.Gaben, Thèse Propriété semi conductrice de films passifs formés sur des aciers inoxydables: contribution à l'étude du couplage électrique transitoire lors de phénomènes de corrosion localisée métastables, 1998

[C. Georges, 2002] C. Georges, N. Semmar, C. Boulmer-Leborgne, C. Perrin, D. Simon, Laser treatment for corrosion prevention, Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering, 4760(Pt. 2, High-Power Laser Ablation IV), 986-993, 2002

[H. Gleiter, 2000] H. Gleiter, Nanostructured materials: basic concepts and microstructure, Acta Mater. 48, 1, 2000

[Gosh, 2008] Ghosh, Swapan Kumar (ed.), Self-healing Materials Fundamentals, Design Strategies, and Applications, Wiley-VCH, Weinheim, 2008

[P. Guilly, 2010] www.cetim.fr/cetim/fr/content/download/32490/.../Articles_culinaires.pdf

- [T.P. Hoar, 1965] T.P. Hoar, D.C. Mears, G.P. Rothwell, The relationships between anodic passivity, brightening and pitting, *Corr.Sci.*, vol 5, p 279, 1965
- [T.P. Hoar, 1967] T.P. Hoar, W.R. Jacob, *Nature* 216, p 1289, 1967
- [M. Houmard, 2005] M. Houmard, G. Berthomé, L. Boulangé, J.C. Joud, effet du laminage à froid sur la physico-chimie de surface d'un acier inoxydable austénitique, *JADH*, 13^e journées de l'étude d'adhésion, p254-257, 2005
- [G.O. Ilevbare, 2001] G.O. Ilevbare and G.T. Burstein – The role of alloyed molybdenum in the inhibition of pitting corrosion in stainless steels – *Corrosion Science* 43, p485–513, 2001
- [T.R. Jervis, 1998] T.R. Jervis, D.J. Frydrych, D.R. Baer, Effect of excimer laser melting on the near surface chemistry and corrosion properties of aisi 304 stainless steel, *Materials letters*, vol 6, number 7, 1998
- [J.M. Jouvard , 2007] J.M. Jouvard, A. Soveja, L. Lavis, Traitement de surface métallique par faisceau laser Nd : YAG Q-Switch de marquage : modélisation d'un impact laser, 13^{èmes} Journées Internationales de Thermique, Albi, France, Août 2007
- [J. Jurek , 1976] J. Jurek , Z. Szklarska-Smialowska, *Corrosion*, 32, p309, 1976
- [U. Kamachi Mudali, 1986] U. Kamachi Mudali, R.K. Dayal, T.P.S Gill, J.B. Gnanamoorthy, *Materials and corrosion/Werkstoffe und Korrosion* 37, p637, 1986
- [U. Krupp, 2003] Krupp U, Kane WM, X.Y. Liu, O. Dueber, C. Laird, C.J. McMahon, The effect of grain-boundary-engineering-type processing on oxygen-induced cracking of IN718, *Mater Sci Eng, A* vol349, p213, 2003
- [W. Kurz, 1991] A.Frenk, W.Kurz, Formation des microstructures dans les traitements laser, *Laser de puissance et traitements des matériaux*, chapitre 10, p195-216, 1991
- [C.T. Kwok, 1998] C.T. Kwok, H.C. Man, F.T Cheng, Cavitation erosion of laser surface melted stainless steels, *Surface and coatings technology* 99, p295-304, 1998
- [P. Lacombe, 1990] P. Lacombe, G. Béranger, B. Baroux, *Les aciers inoxydables*, les éditions de physiques, p37, 1990
- [D. Landolt, 1993] D. Landolt, traité des matériaux, corrosion et chimie de surfaces des métaux, vol 12, presse polytechniques et universitaires romandes, 1993
- [L. Lavis, 2009] L. Lavis, M.C. Sahour, J.M. Jouvard, G. Pillon, M.C. Marco de Lucas, S. Bourgeois, D. Grevey, Growth of titanium oxynitride layers by short pulsed Nd : YAG laser treatment of Ti plates : Influence of the cumulated laser fluence, *Applied Surface Science*, Volume 255, Issue 10, p 5515-5518, 1 March 2009
- [Laurens, 1996] P. Laurens, C. Dubouchet, D. Kechemair, *Application des lasers aux traitements de surface, les techniques de l'ingénieur*, 1996
- [L. Lin, 1981] L. Lin, C. Chao, D. Macdonald, A point defect model for anodic passive films, *J. Electrochem. Soc.* 128, p 1194, 1981
- [Z. Liu, 2006] Z. Liu, P.H. Chong, P. Skeldon, P.A. Hilton, J.T. Spencer, B. Quayle, Fundamental understanding of the corrosion performance of laser-melted metallic alloys, *Surface and Coatings Technology* 200, p5514-5525, 2006
- [K. H. Lo, 2009] K. H. Lo, C. H. Shek, J. K. L. Lai, Recent developments in stainless steels, *Materials Science and Engineering*, R65, 39, 104, 2009

[S.E. Lott, 1989] S.E. Lott, R.C. Alkire, The Role of Inclusions on Initiation of Crevice Corrosion of Stainless Steel, part I. Experimental Studies, J. Electrochem. Soc. 136, p973, 1989

[Y.C. Lu, 1985] Y.C. Lu, C.R. Clayton, Evidence for a Bipolar Mechanism of Passivity in Mo Bearing Stainless Steels J. Electrochem. Soc., 132, p.2517, 1985

[D. Macdonald, 1999], D.D. Macdonald, « Passivity- the key to our metals – based civilization », Pure Appl. Chem., 71, 6, 951-978, (1999)

[S. Mahapatra, 2003] S. Mahapatra, A.S Khanna, A. Gasser, The Journal of Corrosion Science and Engineering: Laser forming: A high performance alloy component manufacturing technology for corrosion resistance in the 21st century, Vol. 6, paper H021, juillet 2003

[P.E. Manning, 1980] P.E. Manning, D.J. Duquette and W.F. Savage, Weld. J. 59, p260, 1980

[G. Martin, 1988] G. Martin, B. Baroux, Incubation Time and Frequency of Pitting of Passive Layers, Europhys. Lett. 7, p 629, 1988

[V. Maurice, 1998] V. Maurice, W.P. Yang and P. Marcus, X-ray photoelectron spectroscopy and scanning tunneling microscopy study of passive films formed on (100) Fe-18Cr-13Ni single crystals surfaces, J. Electrochem. Soc. 145(3), p909–920, 1998

[C.L. McBee, 1972] C.L. McBee and J. Kruger, Nature of passive films on iron-chromium alloy, Electrochimica Acta 17(8), p1337–1341, 1972

[E. McCafferty, 1986] McCafferty and P. G. Moore, Corrosion Behavior of Laser-Surface Melted and Laser-Surface Alloyed Steels, J. Electrochem. Soc. Vol 33, 6, 1986

[T. Mochizuki, 1991] T. Mochizuki, A. Sakashita, T. Tsuji, H. Iwata, Y. Ishibashi et N. Gunji, Selective vaporization in laser ablation solid sampling for inductively coupled plasma atomic emission and mass spectrometry of steels, analytical sciences, vol 7, juin 1991

[NACE] NACE international, corrosion costs and preventive strategies in the United States, étude NACE

[H. Nanjo, 1997] H. Nanjo, R.C. Newmann and N. Sanada, Atomic images of 304SS surface after electrochemical treatments – Appl. Surf. Sci. 121/122, p253–256, 1997

[P. M. NATISHAN, 1986] P. M. NATISHAN, E. MCCAFFERTY, G. K. HUBLER, The effect of pH of zero charge on the pitting potential, Journal of the Electrochemical Society, vol. 133, no5, p1061-1062, 1986

[F. Nordmann, 2000] F. Nordmann, G. Pinard Legry, Chimie de l'eau et corrosion dans les REP, Tech. Ing. BN 3750, 1-14, 2000

[L.J. Oblonsky, 1998] L.J. Oblonsky, M.P. Ryan and H.S. Isaacs – In Situ Determination of the Composition of Surface Films Formed on Fe-Cr Alloys – J. Electrochem. Soc. 145(6), p1922–1932, 1998

[G. Okamoto, 1973] G. Okamoto, Passive film of 18-8 stainless steel structure and its function, Corrosion Science, 13, p.471, 1973

[R. Oltra, 1986] R. Oltra, C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, Electrochemical investigation of locally depassivated iron. A comparison of various techniques, Electrochimica Acta, Vol.31, p.1501-1511, 1986

[R. Oltra, 1997] I. Tagakil, R. Oltra, B. Vuillemin, M. Keddam, I. Takenouti, Quantitative analysis of iron dissolution during repassivation of freshly generated metallic surfaces, Journal of the Electrochemical Society,

Vol.144, p.64-72, 1997

[R.Oltra, 2009] R. Oltra et B. Vuillemin, Électrochimie et corrosion à l'échelle des microstructures, Dans "Mécanismes et Mécanique des Interactions Plasticité – Environnement", B. Viguier (Ed.), EDP, p191-204, 2009

[H.Oronowka , 1976] H.Oronowka, Z. Szklarska-Smialowska, The effect of thickness and physical properties of oxide films grown on nickel at 100-400°C in air on the susceptibility of the metal to the local breakdown of passivity, *Corr. Sci.*, p363, 1976

[A. Pardo, 2008] A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, E. Matykina, Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels – combining effects of Mn and Mo additions, *Corrosion Science* 50 1796–1806, 2008

[A. Percheron, 2010] A. Percheron, Apport des mesures de pH in situ pour la modélisation des processus de corrosion par effet de crevasse, 2010

[J. Philibert, 2002] J. Philibert, A. Vignes, Y. Brechet, *Métallurgie du minerai au matériau*, collection Sciences Sup, Dunod, 2eme édition, 2002

[J. Pinguet, 2000] J. Pinguet, Etude de l'érouissage d'aciers inoxydables austénitiques 304L et 316L, rapport de stage, 2000

[P. Poyet, 1973] P. Poyet, A. Desestret, H. Coriou, L. Grall, Contribution à l'étude de la corrosion par piqûres des aciers inoxydables 18/10. Influence de divers facteurs sur le processus d'amorçage des piqûres. Communication présentée aux "journées métallurgiques d'Automne 1973" organisée par la société française de Métallurgie, 1973

[N. Sato, 1971] N. Sato, *Electrochem. Acta*, 16, p 1683, 1971

[N. Sato, 1971] N. Sato, Theory for breakdown of anodic oxide films on metals, *Electrochimica Acta* , 16(10), 1683-92, 1971

[N. Sato, 1989] N. Sato, *Corrosion*, 45, p.354, 1989

[A. Shahryari, 2008] A. Shahryari, W. Kamal, S. Omanovic The effect of surface roughness on the efficiency of the cyclic potentiodynamic passivation method in the improvement of general and pitting corrosion resistance of 316LVM stainless steel, *Materials letters* 62, p3906-3909, 2008

[Shibata, 1977] Shibata, T. and T. Takeyama, *Corrosion*, vol 33, 1977

[R. Stickler, 1963] Stickler R, Vinckier, *Mem Sci Rew Metall*, 60:489, 1963

[S. Suzuki, 2005] S. Suzuki, K. Kakita, A comparative study of GDOES, SIMS and XPS depth profiling of thin layers on metallic materials, *Journal of Surface Analysis*, Vol 12 No 2, 2005

[Z. Szklarska-Smialowska, 1972] Z. Szklarska-Smialowska, *Corrosion NACE* 28, p388, 1972

[Z. Szklarska-Smialowska , 1976] Z. Szklarska-Smialowska, H.Oronowka, Ellipsometric and electrochemical studies of oxide films formed on nickel in air at 100–400°C, *Corr. Sci.* , p355, 1976

[Z. Szklarska-Smialowska, 1986] Z. Szklarska-Smialowska , *Pitting corrosion of Metals*, ed NACE, p163-176, 1986

[A.B. Vanne, 1991] A.B. Vanne, *Laser de puissance et traitements des matériaux*, presses polytechniques et universitaires romandes, EPFL, 1991

- [O. Vedat Akgun, 1995] O. Vedat Akgun et al, Materials Science and Engineering, The effect of heat treatment on corrosion behaviour of laser surface melted 304L stainless steel, A205, p324-331, 1995
- [D. Vermilyea, 1971] D. Vermilyea, Concerning the critical pitting potential, J. Electrochem. Soc. Vol 118, p529, 1971
- [V. Vignal, 1998] V. Vignal, J.C. Roux, J.M. Olive, D. Desjardins and V. Genton – Morphological analysis of stainless steel scale like surface morphology using STM and AFM – Acta Mater. 46(1), p149–157, 1998
- [C. WAGNER, 1973] C. WAGNER, The formation of thin oxide films on metals, Corr. Sci, Vol 13, p23-52, 1973
- [T. Watanabe, 1984] T. Watanabe, Res Mechanica 11:47, 1984
- [L. Wegrelius, 1995] L. Wegrelius and I. Olefjord, Passivation of metals and semiconductors, Mater. Sci. Forum, vol 185-188, p 347, 1995
- [D.E. Williams, 1998] D.E. Williams, T.F. Mohiuddin, Y.Y. Zhu, Elucidation of a Trigger Mechanism for Pitting Corrosion of Stainless Steels Using Submicron Resolution Scanning Electrochemical and Photoelectrochemical Microscopy, J. Electrochem. Soc. 145, p2664, 1998
- [G. Wranglen, 1974] G. Wranglen, Pitting and sulphide inclusions in steel, Corros. Sci. 14, p331, 1974
- [W.L. Xu, 2006] W.L. Xu, T.M. Yue, H.C. Man, C.P. Chan, Laser surface melting of aluminium alloy 6013 for improving pitting corrosion fatigue resistance, surface and coatings technology 200, p5077-5086, 2006
- [S. Yang, 2008] S. Yang, Z. Wang, H. Kokawa, Y. S. Sato, Reassessment of laser surface melting on IGC of SUS 304, Materials Science and engineering, A 474, p112-119, 2008
- [E. Yasa, 2010] E. Yasa, J.P. Kruth, Investigation of laser and process parameters for selective laser erosion, Precision engineering, p101-112, 2010
- [T.M. Yue, 2001] [T.M. Yue, J.K Yu, H.C. Man, The effect of excimer laser surface treatment on pitting corrosion resistance of 316LS steel, Surface and coatings Technology 137, p65-71, 2001

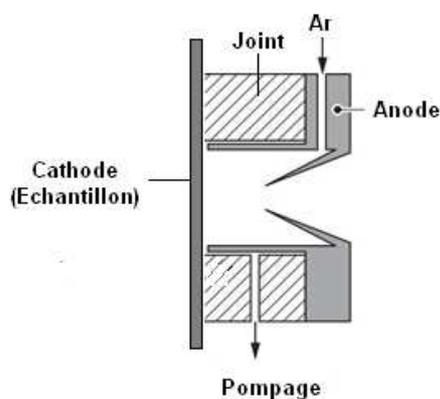
ANNEXE 1 : CARACTERISTIQUES THERMO- PHYSIQUES DE L'ACIER INOXYDABLE AISI 304L

Paramètres	Symbole	Unité	Valeur
Masse volumique à l'état solide	ρ	kg/m ³	7894
Masse volumique à l'état liquide	ρ_l	kg/m ³	6451
Chaleur spécifique à l'état solide	C_{ps}	J/kg K	471
Chaleur spécifique à l'état liquide	C_{pl}	J/kg K	743
Conductivité thermique à l'état solide	k_s	W/ m K	13
Conductivité thermique à l'état liquide	k_l	W/ m K	20
Facteur d'absorption à 1.06 μ m	A	-	0,35
Diffusivité	D	m ² /s	3,80.10 ⁻⁶
Température de fusion	T_f	K	1859
Chaleur latente de fusion	L_f	J/kg	0,25.10 ⁶
Température de vaporisation	T_v	K	3007
Chaleur latente de vaporisation	L_v	J/kg	6,07.10 ⁶
Viscosité du liquide	μ	Pa.s	3,74.10 ⁻³
Tension de surface	σ	N/m	0,519

ANNEXE 2 : INSTRUMENTATIONS

1. Spectroscopie à décharge lumineuse (SDL)

La décharge lumineuse est un plasma généré par une différence de potentiel entre l'anode et la cathode (surface de l'échantillon) dans une enceinte contenant de l'argon à une pression de 800 Pa. La puissance délivrée par le générateur est de 30 W. L'application de la différence de potentiel excite et ionise les atomes d'argon. Ceux-ci étant accélérés par le champ électrique vers la cathode, ils percutent l'échantillon et permettent l'éjection de matière. Les atomes éjectés du matériau sont alors introduits dans le plasma et sont à leur tour excités et ionisés. Les ions sont recueillis et analysés par le spectromètre optique. Le terme « lumineuse » provient du fait que les atomes réémettent des radiations lumineuses en se désexcitant.



2. La microscopie électronique à balayage

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires :

- Réémission d'électrons et de photons
- Absorption d'électrons
- Courants induits
- Potentiels électriques
- Élévation de température locale
- Vibration du réseau

Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi

Le microscope électronique à balayage possède 3 détecteurs : un d'électrons secondaires, un d'électrons rétro-diffusés et un de photons "X".

Les électrons secondaires

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires. De part leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proche de la surface (< 10 nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés.

Les électrons rétro-diffusés

Les électrons rétro-diffusés sont causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie. Du fait de leur forte énergie, les électrons rétro-diffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure.

Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétro-diffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

Les Rayons X (ou photons X)

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X.

Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde (WDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction de l'ordre du micron cube.

D'après « Ecole Centrale Paris, LMSSMat » <http://www.mssmat.ecp.fr/Principe-du-microscope-a-balayage,513>

3. La microscopie électronique à transmission

Son principe peut être compris à partir de celui d'un microscope photonique classique : une gerbe d'électrons est condensée sur une partie d'échantillon (de l'ordre de quelques nanomètres au dixième de millimètre).

Une lentille magnétique permet de former une image de l'objet avec les électrons qui interagissent fortement avec la matière traversée. L'échantillon est très mince : de 10 à 100 nm. Les électrons sont repris par un jeu de lentilles formant une image agrandie de l'objet.

L'amélioration des performances par rapport à un microscope optique tient à la très faible longueur de l'onde associée à l'électron accéléré : elle est de l'ordre de 1 picomètre (10^{-12} m) contre 500 à 800 nanomètres

(environ 10^{-6} m) pour les photons de la lumière visible.

Un faisceau d'électrons, extraits d'un filament par chauffage (ou effet de champ) et accélérés par une forte tension (de l'ordre de 50.000 à 3.000.000 V) au niveau du canon, est focalisé par des champs magnétiques de l'ordre du tesla. Les électrons du faisceau peuvent être traités soit comme des particules, soit comme des ondes. La physique de la formation de l'image est alors analogue à celle de l'optique photonique, et c'est en première approximation, avec l'outil simple qu'est l'optique géométrique que l'on peut étudier la formation de l'image en microscopie électronique à transmission.

Pour la formation d'une image on réduit souvent l'étude du système optique à la lentille la plus proche de l'échantillon, ou lentille objectif (distance focale de l'ordre du millimètre ou moins). En effet, c'est elle qui assure le premier grandissement, et c'est donc elle qui va déterminer la qualité (essentiellement : la résolution) des images.

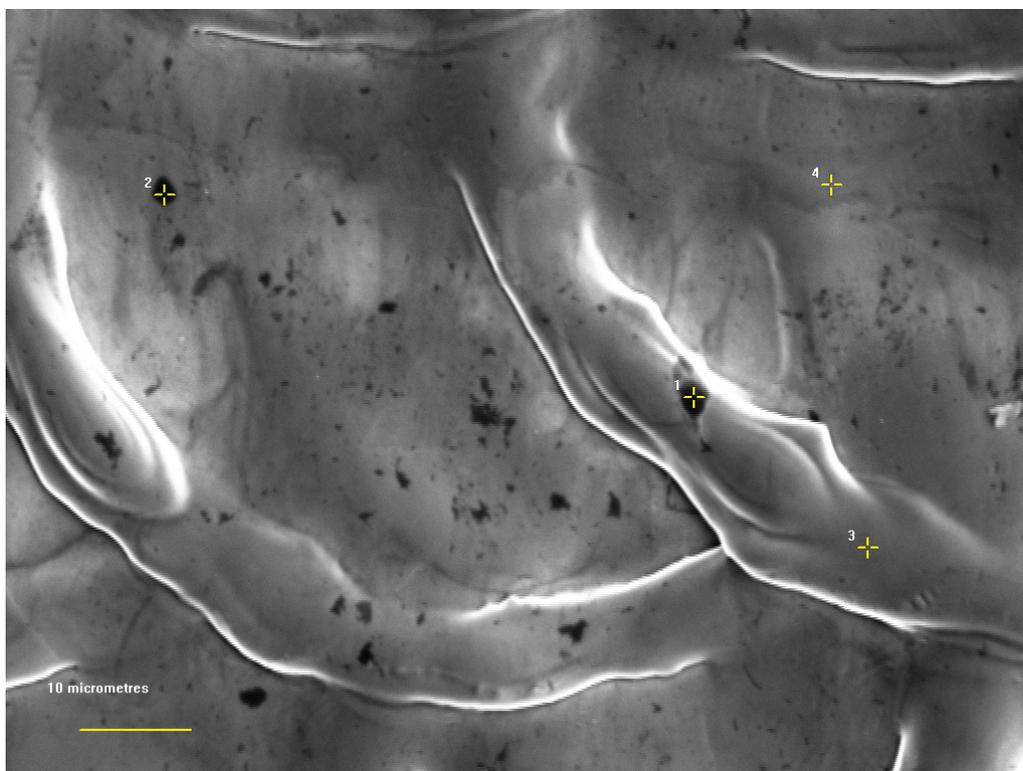
Par définition du plan focal de la lentille, les rayons s'y rassemblent en fonction de leur direction de propagation initiale. Ils forment alors une figure de diffraction, caractéristique des propriétés géométriques du matériau, notamment de sa périodicité.

À partir du plan focal, la propagation des rayons les recombine en fonction de leur origine géométrique au niveau de l'objet, et l'image se forme alors dans un plan dont la position est déterminée par l'optique géométrique, en fonction du grandissement. Ce dernier est généralement fixe pour la lentille objectif (environ $\times 50$), les lentilles inférieures permettant d'imager :

- soit le plan *image* de la lentille objectif pour le *mode image* ;
- soit le plan *focal image* de la lentille objectif pour le *mode diffraction*.

D'après « Ecole Centrale Paris, LMSSMat » <http://www.mssmat.ecp.fr/Definition-et-principe-du,376>

ANNEXE 3 : ANALYSE EDX DES INHOMOGENEITES SURFACIQUES



Analyse zone 1

Element	Line	keV	KRatio	Wt%	At%	At Prop	ChiSquared
Fe	KA1	6,403	0,7107	72,71	71,85	0,0	0,80
Cr	KA1	5,414	0,1962	17,12	18,17	0,0	0,66
Ni	KA1	7,477	0,0755	8,31	7,81	0,0	1,06
Si	KA1	1,740	0,0014	0,22	0,44	0,0	0,51
S	KA1	2,307	0,0011	0,13	0,23	0,0	0,33
Mn	KA1	5,898	0,0150	1,50	1,51	0,0	0,86
Total			1,0000	100,00	100,00	0,0	0,75

Analyse zone 2

Element	Line	keV	KRatio	Wt%	At%	At Prop	ChiSquared
Fe	KA1	6,403	0,7056	72,13	71,18	0,0	1,97
Cr	KA1	5,414	0,1958	17,09	18,11	0,0	0,19
Ni	KA1	7,477	0,0778	8,55	8,03	0,0	0,73
Si	KA1	1,740	0,0021	0,33	0,64	0,0	0,65
S	KA1	2,307	0,0015	0,18	0,31	0,0	1,23
Mn	KA1	5,898	0,0171	1,71	1,72	0,0	0,94
Total			1,0000	100,00	100,00	0,0	0,89

Analyse zone 3

Element	Line	keV	KRatio	Wt%	At%	At Prop	ChiSquared
Fe	KA1	6,403	0,7064	72,21	71,39	0,0	2,00
Cr	KA1	5,414	0,1934	16,87	17,91	0,0	0,43
Ni	KA1	7,477	0,0799	8,79	8,27	0,0	1,00
Mn	KA1	5,898	0,0177	1,77	1,78	0,0	0,85
Si	KA1	1,740	0,0012	0,19	0,38	0,0	1,15
S	KA1	2,307	0,0013	0,16	0,27	0,0	0,99
Total			1,0000	100,00	100,00	0,0	0,80

Analyse zone 4

Element	Line	keV	KRatio	Wt%	At%	At Prop	ChiSquared
Fe	KA1	6,403	0,7079	72,36	71,38	0,0	1,70
Cr	KA1	5,414	0,1930	16,83	17,83	0,0	0,44
Ni	KA1	7,477	0,0757	8,33	7,81	0,0	1,04
Mn	KA1	5,898	0,0193	1,93	1,94	0,0	1,89
Si	KA1	1,740	0,0022	0,34	0,67	0,0	0,36
S	KA1	2,307	0,0018	0,22	0,37	0,0	1,10
Total			1,0000	100,00	100,00	0,0	1,04

ANNEXE 4 : GRANDEURS CARACTERISTIQUES OBTENUES PAR SPECTROSCOPIE A DECHARGE LUMINESCENTE

Série A	Teneur maximale en Cr	σ au maximum de la teneur en Cr	σ maximal	Épaisseur de l'enrichissement maximal en Cr (nm)	Épaisseur de la couche d'oxyde (nm)
10%	18.6	1.2	6.5	26	36
20%	19.7	0.9	1.9	28	49
30%	19.7	2.6	3.9	24	41
40%	20.3	2	5.3	22	32
50%	24.4	0.5	3.4	17	27
60%	22.5	1.2	3.2	39	67
70%	26.8	0.5	3.9	59	79
80%	39.7	1.5	5.2	108	154
90%	37	1	1.7	578	731

Tableau 16 : Caractérisation de la teneur en chrome par spectroscopie à décharge lumineuse pour la série A (Puissance = 18,5 W)

Série B	Teneur maximale en Cr	σ au maximum de la teneur en Cr	σ maximal	Épaisseur de l'enrichissement maximal en Cr (nm)	Épaisseur de la couche d'oxyde (nm)
10%	19	1.2	4.3	23	36
20%	21	0.7	2.2	20	35
30%	21.4	0.8	6.1	18	30
40%	22.5	4.2	5.8	17	33
50%	22.3	9	10.6	16	35
60%	28	3.6	7	24	43
70%	34.7	1.8	4.1	33	55
80%	41.6	0.6	1.7	73	113
90%	38.9	3.2	9	429	641

Tableau 17 : Caractérisation de la teneur en chrome par spectroscopie à décharge lumineuse pour la série B (Puissance = 14 W)

Série C	Teneur maximale en Cr	σ au maximum de la teneur en Cr	σ maximal	Épaisseur de l'enrichissement maximal en Cr (nm)	Épaisseur de la couche d'oxyde (nm)
10%	23,3	1.3	5.2	12	16
20%	23,4	2.1	6.0	12	13
30%	24,1	1.4	5.3	9	13
40%	24,19	2,6	7,3	11	19
50%	28,51	4,3	8	8	10
60%	33,09	7	10,7	8	10
70%	43,1	6	9,9	8	13
80%	55	1	4	41	61
90%	45,12	0,9	4	265	314

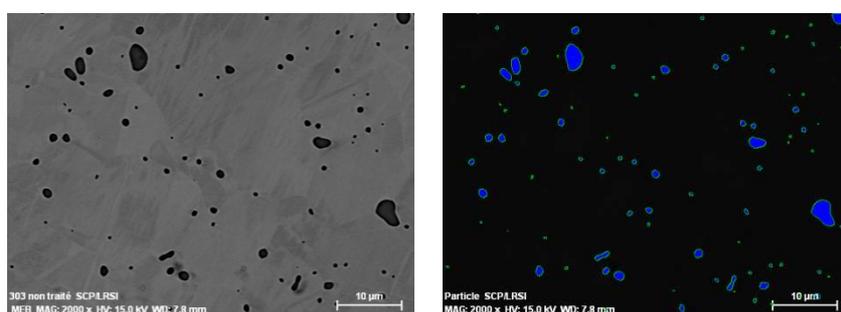
Tableau 18 : Caractérisation de la teneur en chrome par spectroscopie à décharge lumineuse pour la série C (Puissance = 9,5 W)

Série D	Teneur maximale en Cr	σ au maximum de la teneur en Cr	σ maximal	Épaisseur de l'enrichissement maximal en Cr (nm)	Épaisseur de la couche d'oxyde (nm)
10%	26.5	1.8	5.5	8	11
20%	28.9	2.6	6.5	8	11
30%	28.9	0.9	5.5	9	13
40%	28.5	1.7	4	9	15
50%	30.3	0.5	2.8	11	13
60%	32.6	1.4	2.4	8	11
70%	32.2	1.5	6.6	11	8
80%	32.8	2.8	5.8	14	24
90%	44.9	1.8	6.7	254	300

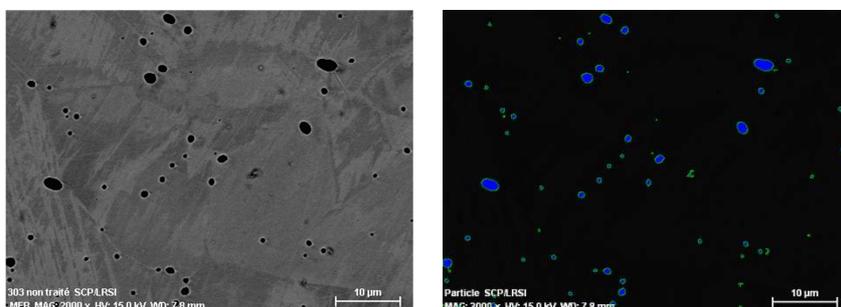
Tableau 19 : Caractérisation de la teneur en chrome par spectroscopie à décharge lumineuse pour la série D (Puissance = 7 W)

ANNEXE 5 : ETUDE DE LA DENSITE INCLUSIONNAIRE

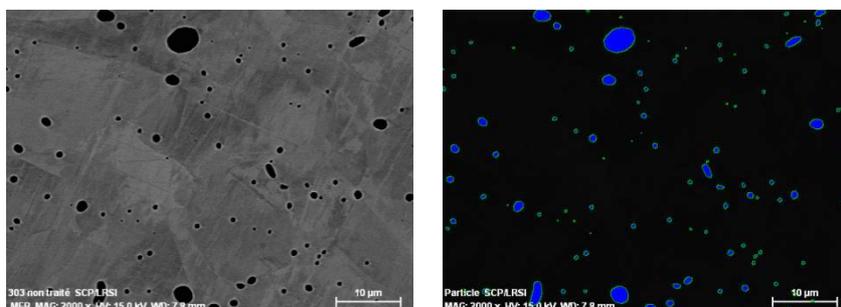
La Figure 130 permet de montrer la répartition des inclusions de MnS et leur taille avant traitement laser, à travers quelques exemples d'images, choisies parmi le panel des 15. Les analyses d'images correspondantes effectuées à l'aide du logiciel « Esprit de Bruker » sont également présentées avec le pourcentage surfacique d'inclusions de MnS.



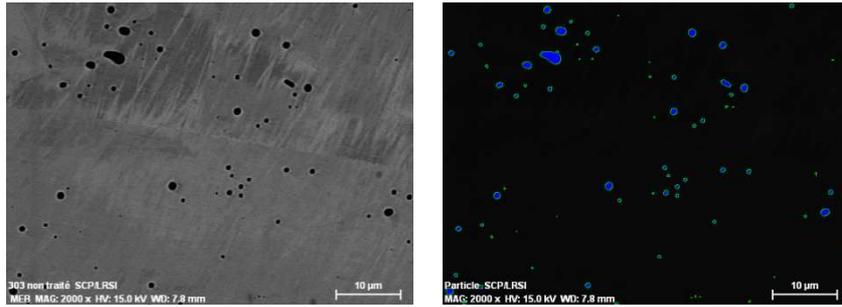
Pourcentage surfacique MnS = 2,48 %



Pourcentage surfacique MnS = 1,49 %



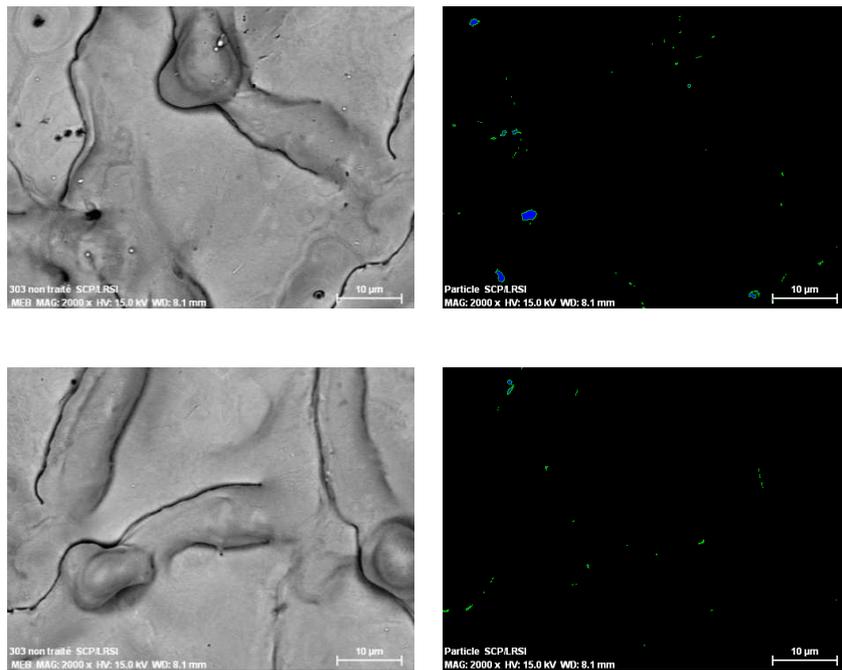
Pourcentage surfacique MnS = 2,95 %



Pourcentage surfacique MnS = 1,28 %

Figure 130 : Echantillon d'images avant traitement laser, choisies parmi le panel des 15 images, ainsi que leurs analyses d'images correspondantes.

La Figure 131 permet de visualiser la répartition des inclusions de MnS et leur taille après traitement laser, à travers quelques exemples d'images, choisies parmi le panel des 15.



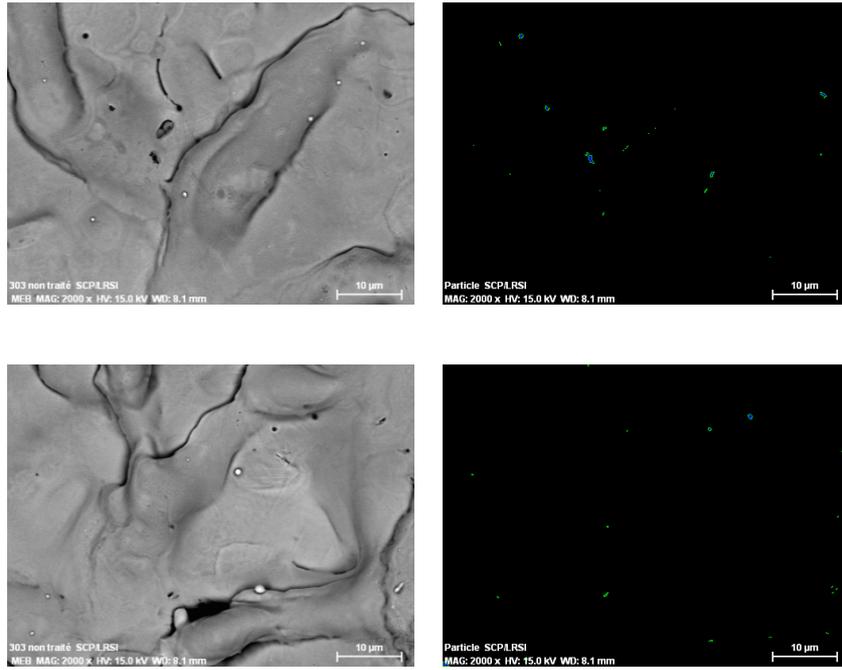


Figure 131 : Echantillon d'images après traitement laser, choisies parmi le panel des 15 images ainsi que leurs analyses d'images correspondantes.

ANNEXE 6 : FICHES JCPDS DE L'AUSTENITE, DE LA FERRITE ET DE LA MARTENSITE

Date: 25/07/2011 Time: 16:34:56

File: XPert HighScore

User: AC101358

Name and formula

Reference code: 00-033-0397
 Common name: 304-stainless steel, austenite
 PDF index name: Chromium Iron Nickel Carbon
 Empirical formula: $C_{0.06}Cr_{0.29}FeNi_{0.16}$
 Chemical formula: $FeCr_{0.29}Ni_{0.16}C_{0.06}$

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
 Space group: Fm-3m
 Space group number: 225
 a (Å): 3,5911
 b (Å): 3,5911
 c (Å): 3,5911
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 90,0000

Volume of cell (10^6 pm^3): 46,31
 Z: 4,00

RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 Alloy, metal or intermetallic
 Quality: Star (S)

Comments

Color: Black.
 General comments: Austenitic steel. Synthetic taenite is Ni-Fe rich analog.
 Analysis: Quantitative analysis by Atomic Absorption Spectroscopy: chromium 17.9%, nickel 11.4%, molybdenum <0.01%, silicon 0.88%, analysis incomplete.

References

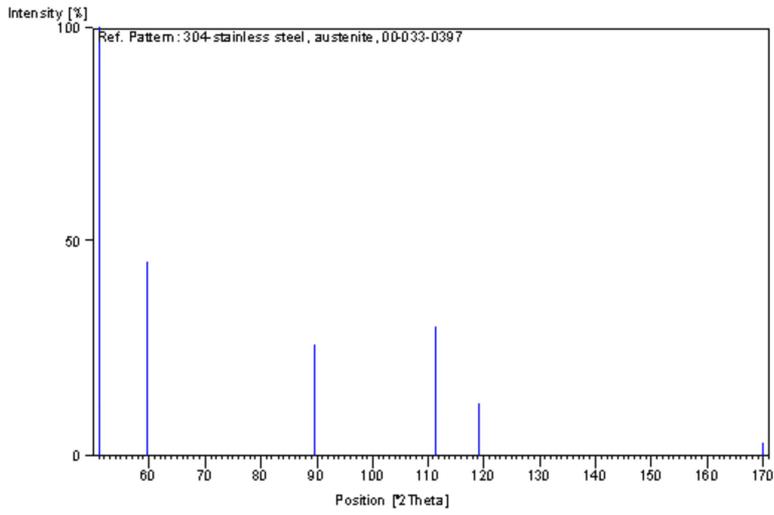
Primary reference: Pfoertsch, Ruud, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA., *JCPDS Grant-in-Aid* (1982)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2,07500	51,073	100,0
2	2	0	0	1,79610	59,739	45,0
3	2	2	0	1,26970	89,578	26,0
4	3	1	1	1,08280	111,401	30,0
5	2	2	2	1,03680	119,255	12,0
6	4	0	0	0,89790	170,032	3,0

1 Of 2

Stick Pattern



Name and formula

Reference code: 00-054-0331
Common name: 410-L Stainless Steel, ferrite
PDF index name: Iron Chromium
Empirical formula: $\text{Cr}_{0.109}\text{Fe}_{0.891}$
Chemical formula: Fe . Cr

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Im-3m
Space group number: 229
a (Å): 2,8705
b (Å): 2,8705
c (Å): 2,8705
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Volume of cell (10^6 pm^3): 23,65
Z: 2,00
RIR: 0,71

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Alloy, metal or intermetallic
Quality: Doubtful (0)

Comments

Color: Black.
Analysis: Spectroscopic Analysis (wt.%): Fe 80.80, Cr 9.22, Si 0.84, Mn 0.40, Ag <0.01, Mo <0.01, Ni 0.21, P <0.01, plus other trace elements.

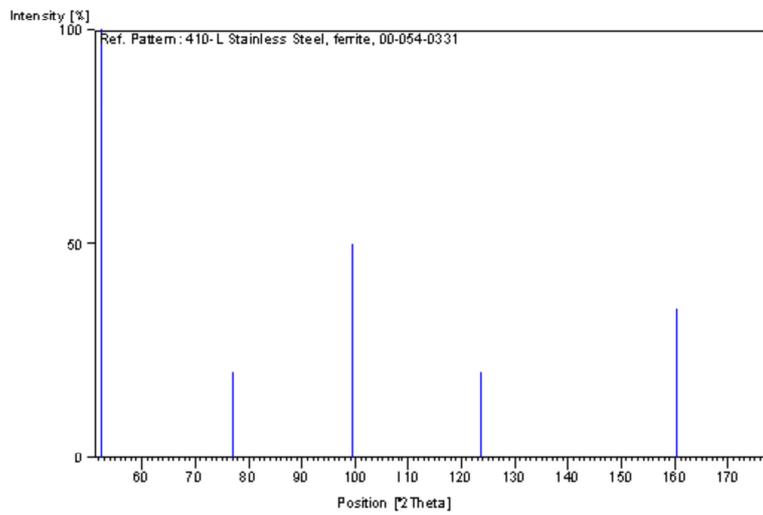
References

Primary reference: Pfoertsch et al., Penn State Univ., University Park, PA, USA., *ICDD Grant-in-Aid* (1983)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	2,02900	52,318	100,0
2	2	0	0	1,43520	77,109	20,0
3	2	1	1	1,17200	99,499	50,0
4	2	2	0	1,01500	123,596	20,0
5	3	1	0	0,90790	160,291	35,0
6	2	2	2	0,82860		14,0

Stick Pattern



Name and formula

Reference code: 00-050-1296

Common name: Manet I, martensitic stainless steel

PDF index name: Carbon Chromium Iron Manganese Molybdenum Nickel Niobium Silicon Vanadium

Empirical formula: $C_{0.6}Cr_{1.13}Fe_{8.5}Mn_{0.8}Mo_{0.04}Nb_{0.01}Ni_{0.08}Si_{0.7}V_{0.02}$

Chemical formula: $C_{0.60}Cr_{1.13}Fe_{8.5}Mn_{0.8}Mo_{0.04}Nb_{0.01}Ni_{0.08}Si_{0.7}V_{0.02}$

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic

Space group: Im-3m

Space group number: 229

a (Å): 2,9140

b (Å): 2,9140

c (Å): 2,9140

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 90,0000

Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 7,57

Volume of cell (10⁶ pm³): 24,74

Z: 0,18

RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Alloy, metal or intermetallic

Quality: Blank (B)

Comments

General comments: Cell parameter generated by least squares refinement. The material has been tempered for 2 hours at 750 C. It shows a crystallographic fibre texture which could be described by <111> and <100> ideal orientations. Presented in a paper at British Cryst. Association Annual Meeting, 1-4 April (1996). Cambridge, England, UK.

Analysis: Chemical analysis (wt.%): Fe-base, C 0.13, Cr 10.6, Mn 0.82, Ni 0.87, Mo 0.77, V 0.22, Nb 0.16, Si 0.37, Cu 0.015, Al 0.054, Co 0.01, Zr 0.053, S 0.004, P 0.005, N 0.003, B 0.0085.

Unit cell: Reference reports: a=2.91.

References

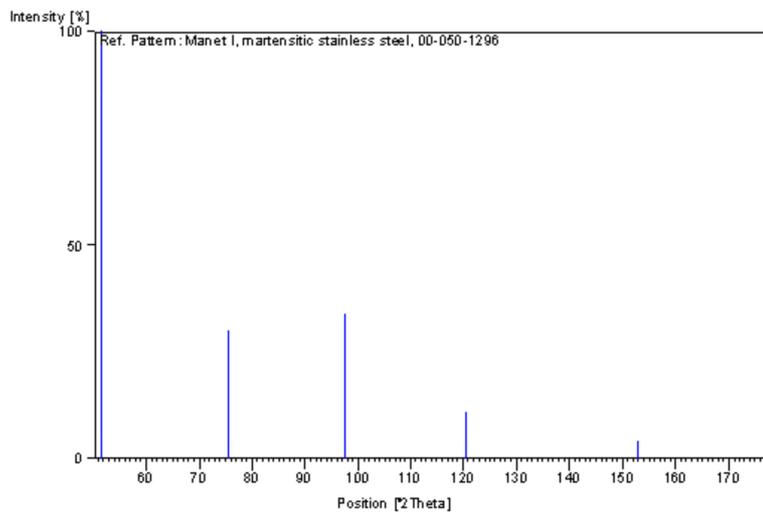
Primary reference: Iordanova, I. Dept. of Solid State Physics, Univ. of Sofia, Bulgaria.. *Private Communication* (1998)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	2,06000	51,472	100,0
2	2	0	0	1,46000	75,566	30,0

3	2	1	1	1,19000	97,473	34,0
4	2	2	0	1,03000	120,558	11,0
5	3	1	0	0,92000	152,960	4,0
6	2	2	2	0,84000		1,0
7	3	2	1	0,78000		4,0
8	3	3	0	0,69000		2,0

Stick Pattern



Résumé

Les matériaux métalliques sont utilisés dans des conditions de plus en plus sévères et doivent présenter une parfaite intégrité sur des périodes de plus en plus longues. L'objectif de ce travail de thèse est d'évaluer le potentiel d'un traitement de refusion laser pour améliorer la résistance à la corrosion d'un acier inoxydable de type 304L ; l'utilisation du laser dans le domaine des traitements de surface constituant un procédé en pleine évolution à cause des changements récents dans la technologie des lasers.

Dans le cadre de ce travail, le choix du laser s'est porté sur un laser nano-impulsionnel à fibre dopée ytterbium dont les caractéristiques permettent la fusion quasi-instantanée sur quelques microns de la surface traitée, immédiatement suivie d'une solidification ultra-rapide avec des vitesses de refroidissement pouvant atteindre 10^{11} K/s. La combinaison de ces processus favorise l'élimination des défauts surfaciques, la formation de phases hors équilibre, la ségrégation d'éléments chimiques et la formation d'une nouvelle couche d'oxyde dont les propriétés sont gouvernées par les paramètres laser. Afin de les corrélérer avec la réactivité électrochimique de la surface, l'influence de deux paramètres laser sur les propriétés physico-chimiques de la surface a été étudiée : la puissance du laser et le taux de recouvrement des impacts laser.

Pour clarifier ces relations, la résistance à la corrosion par piqûration des surfaces traitées a été déterminée par des tests électrochimiques. Pour des paramètres laser spécifiques, le potentiel de piqûration d'un acier inoxydable de type 304L augmente de plus de 500 mV traduisant ainsi une meilleure tenue à la corrosion localisée en milieu chloruré. L'interdépendance des différents phénomènes résultant du traitement laser a rendu complexe la hiérarchisation de leur effet sur la sensibilité de l'alliage testé. Cependant, il a été montré que la nature de l'oxyde thermique formé au cours de la refusion laser et ses défauts sont du premier ordre pour l'amorçage des piqûres.

Mots clefs : Traitement de surface, refusion de surface, laser impulsionnel nanoseconde, acier inoxydable 304L, aciers inoxydables, corrosion localisée, piqûration, couche d'oxyde, caractérisations physico-chimiques.

Abstract

Metallic materials are more and more used in severe conditions with particularly strong request for improving their behavior in aggressive environment and especially over long periods.

The objective of this PhD work is to estimate the potentiality of a laser surface melting treatment on the improvement of the stainless steel 304L corrosion resistance, surface treatments by laser can be revisited on the basis of a recent change in the laser technology.

In the frame of this work, a nano-pulsed laser fiber was chosen : it allows the treated surface to be melted for few microns in depth, followed by an ultra-fast solidification occurring with cooling rates up to 10^{11} K/s. The combination of these processes leads to the elimination of the surface defects, the formation (trapping) of metastable phases, the segregation of chemical elements and the growth of a new oxide layer which properties are governed by the laser parameters. To correlate these latter to the electrochemical reactivity of the surface, the influence of two laser parameters on the physico-chemical properties of the surface was studied : the laser power and the overlap of the laser impacts.

To support this approach, the pitting corrosion resistance of the samples was determined by standard electrochemical tests. For specific laser parameters, the pitting potential of a 304L stainless steel was increased by more than 500 mV corresponding to an important enhancement in localized corrosion resistance in chloride environment. The interdependence of the different phenomena resulting from the laser treatment lead to a quite complex prioritization of their role on the sensibility of the 304L. However, it was demonstrated that the nature of the thermal oxide formed during the laser surface melting and the induced defects are first-order parameters for the initiation of pits.

Key words : Surface treatment, laser surface melting, nano-pulsed laser, stainless steel 304L, stainless steels, localized corrosion, pitting resistance, oxide layer, physico-chemical characterizations.

